

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

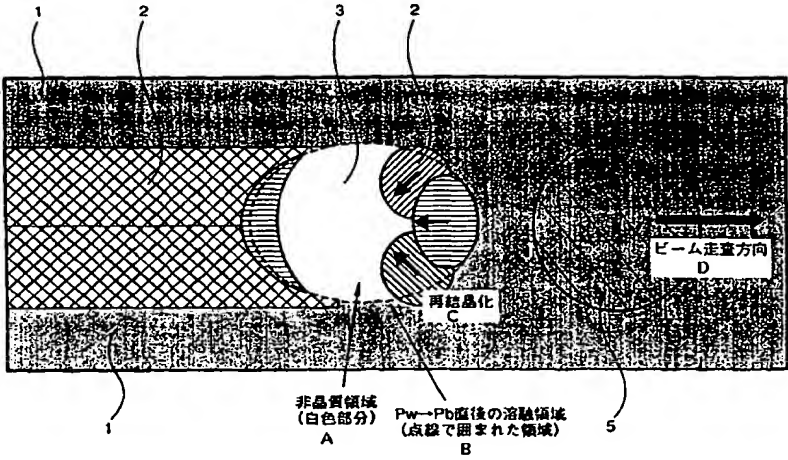
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 G11B 7/0045, 7/005, 7/24	A1	(11) 国際公開番号 WO00/25308 (43) 国際公開日 2000年5月4日(04.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05881 (22) 国際出願日 1999年10月25日(25.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/304290 1998年10月26日(26.10.98) JP 特願平11/196386 1999年7月9日(09.07.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大野孝志(OHNO, Takashi)[JP/JP] 堀江通和(HORIE, Michikazu)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: MULTIVALUE RECORDING / REPRODUCING METHOD AND PHASE-CHANGE MULTIVALUE RECORDING MEDIUM (54) 発明の名称 多値記録再生方法および相変化型多値記録用媒体 (57) Abstract A multivalue recording method based on a novel principle using a phase-change medium. A recording/reproducing method comprising irradiating with a recording energy beam an information recording medium having a recording layer where the phase changes between a crystalline state and an amorphous state when irradiated with an energy beam so as to fuse locally the recording layer and resultantly to form an amorphous mark when the fused portion cools and solidifies thereby recording information, further comprises controlling the size of the amorphous mark by making the use of the competition between the recrystallization process and the noncrystallization process in the solidification so as to control the intensity of the light reflected from the region irradiated with a reproducing light beam to one of three or more recording levels according to the difference in optical characteristic between the crystal portion and the amorphous portion of the irradiated region and according to their areas of the portions.  <p>1 2 3 2</p> <p>非晶質領域 (白色部分) A</p> <p>Pw→Pb直後の溶融領域 (点線で囲まれた領域) B</p> <p>再結晶化 C</p> <p>ビーム走査方向 D</p> <p>A ... AMORPHOUS PORTION (WHITE PORTION) B ... FUSED PORTION IMMEDIATELY AFTER Pw→Pb (PORTION ENCIRCLED BY DOTTED LINE) C ... RECRYSTALLIZATION D ... DIRECTION OF SCANNING BY BEAM</p>		

(57)要約

相変化媒体を利用した新規な原理に基づく多値記録方法であり、エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体に対して記録用エネルギービームを照射して、局所的に前記記録層を溶融せしめ、凝固時の冷却により非晶質マークを形成することにより、情報の記録を行う記録再生方法において、主として前記凝固時における再結晶化過程と非晶質化過程との競合により非晶質マークの大きさを制御し、再生用光ビームの照射領域からの反射光強度が、その領域内にある結晶領域と非晶質領域の光学特性の差及びそれらの面積に応じて3以上の多段階の記録レベルに制御されている

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロベニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL スロヴァニア
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF フルギナ・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア		TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CN 中国	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CR コスタ・リカ	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CU キューバ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CY キプロス	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CZ チェコ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
DE ドイツ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

多値記録再生方法および相変化型多値記録用媒体

技術分野

本発明は、多値記録再生方法および相変化型多値記録用媒体に関する。

背景技術

近年、情報量の増大に伴い高密度で且つ高速に大量のデータの記録・再生が出来る記録媒体が求められているが、光記録媒体、特に光ディスクは、正にこうした用途に応えるものとして期待されている。斯かる光ディスクには、一度だけ記録が可能な追記型と、記録・消去が何度でも可能な書き換え型がある。そして、書き換え型光ディスクとしては、光磁気効果を利用した光磁気媒体や可逆的な結晶状態の変化に伴う反射光強度変化を利用した相変化媒体が挙げられる。

相変化媒体は、外部磁界を必要とせず、レーザー光のパワーを変調するだけで記録・消去が可能であり、記録・再生装置を小型化できるという利点を有する。また、現在主流の800nm程度の波長での記録消去可能な媒体から特に記録層などの材料を変更することなく、短波長光源による高密度化も可能である。

現在、実用化されている書換可能な相変化型記録媒体では、結晶状態を未記録・消去状態として、非晶質のマークを形成する。非晶質マークは、通常記録層を融点より高い温度まで加熱し、急冷することによって形成される。消去（結晶化）は、記録層の結晶化温度よりは高く、融点直上または融点よりは低い温度まで記録層を加熱して行う。所謂1ビームオーバーライト可能な相変化媒体においては、上記の消去と再記録過程を1つの集束光ビームの強度変調のみによって行うことが可能である。1ビームオーバーライト可能な相変化媒体では、記録媒体の層構成およびドライブの回路構成が簡単になる。このため、安価で高密度な大容量記録システムとして注目されている。

相変化型媒体は、上記の様に、短波長化により集束光ビームの径を小さくして記録されるマークのサイズを縮小することにより、高密度化が容易ある。現状では、780 nmで出力50 mW程度のレーザーダイオードが低価格で広く用いられ、例えば書き換え型のコンパクトディスクとして相変化記録技術に応用されている。また、最近では630～660 nmのレーザーダイオードが入手可能であり、書き換え型のDVDもこの様な出力30 mW程度の高出力赤色レーザーダイオードの開発に合わせて実用化に近づいている。高密度化の要求は留まることなく、極めて初期の開発段階であるが、既に青色（約400 nm）レーザーダイオードを用いてDVDの2～3倍の記録密度を達成する試みも盛んに行われている。

しかしながら、相変化媒体の高密度化を単純に光源の短波長化に期待するならば自ずと限界が有る。短波長の高出力なレーザーダイオードの寿命については未だ解決すべき問題が多く、実験的にはともかく実用化にはまだ時間がかかる。さらに、スポットが微小になるにつれ、焦点面の傾きの影響が大きくなったり焦点深度が浅くなってフォーカスオフセットのマージンがなくなる等の問題も生じる。一方、非晶質マーク自体が0.01 μm 以下といった微小な大きさになったとき安定に存在し得るかという問題も未解決のままである。

記録再生ビームの微小化のみに依存した光記録媒体の高密度化では、あくまで光学的分解能による限界が存在し、特に相変化媒体においてはいわゆる磁気超解像の様な現象は期待できない。屈折率の温度変化を利用した様な超解像現象も一部では提案されているが、繰り返し再生において記録マークが劣化するなど本質的な問題点を抱えている。

光学的分解能の限界を打破し、光学的限界を超えて高密度化を可能にする一つの方法として、多値記録が注目されている。これは、例えば、再生専用のコンパクトディスクにおいて、マーク長を変調するかわりに、基板上のビットの深さを多段階に制御して変調度の多値化を図る技術である（“15GB and No Blue Laser”、Data Storage 誌、1997年4月号、カバーストーリー及びpp27-32）。

上記の様な変調度の多いレベル化による多値記録は、原則的には連続的な反射

光強度（変調度）変化を有限個の離散的レベルに制御することによって実現される。反射光強度変化を用いて情報の記録再生を行う相変化媒体を多値記録に適用しようというのは自然な流れである。

しかしながら、相変化記録を応用して、この様な多値レベルを実際に記録、好ましくは繰り返しオーバーライト出来る様な記録媒体は現在のところ存在しない。相変化媒体において複数の変調度を再現性よく記録できる媒体と記録方法の何れもが未完成だからである。通常は結晶と非晶質の2状態ないしは高々3状態を記録レベルとして用いる（特開昭61-3324号公報、特開昭62-259229号公報、特開平10-124925号公報）。

また、相異なる結晶状態や結晶と非晶質の混合比を変えて平均的な光学特性を多段階に制御しようとする試みもある。

しかしながら、相異なる結晶状態間の光学特性差は小さすぎて識別が難しい上、結晶と非晶質の混合状態を多段階で再現性良く制御するのも困難であり、4値以上の多値レベルを再現性良く得ることは難しい。また、その様な混合状態は不安定で、非晶質部分が結晶に転化し易いため、記録された情報の経時安定性に乏しいという問題がある。

発明の開示

上記問題点は記録ビームによる記録層の溶融後の凝固時の再結晶化を起こさしめ、それを利用して非晶質マークの大きさを多段階に制御すれば解決する。

要旨として、本発明は以下の発明を包含する。

（１） エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体に対して記録用エネルギービームを照射して、局所的に前記記録層を溶融せしめ、凝固時の冷却により非晶質マークを形成することにより、情報の記録を行う記録再生方法において、主として前記凝固時における再結晶化過程と非晶質化過程との競合により非晶質マークの大きさを制御し、再生用光ビームの照射領域からの反射光強度が、その領域内にある結

晶領域と非晶質領域との光学特性の差及びそれらの面積に応じて3以上の多段階の記録レベルに制御されていることを特徴とする多値記録再生方法。

(2) 非晶質マークが形成されている領域に記録用エネルギービームを照射して記録層を溶融することによって該非晶質マークを消去し、凝固時に新たに異なる非晶質領域と再結晶領域を形成することにより、非晶質マークの重ね書きを行う(1)に記載の方法。

(3) 記録用エネルギービーム及び再生用光ビームとして、記録層面におけるスポット径が $2\mu\text{m}$ 以下である光ビームを用いる(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 記録及び再生用光ビームが楕円形状であり、かつその記録層面におけるスポット形状が、その長軸をビーム走査方向に対して略垂直な方向とする楕円ビームである(3)に記載の方法。

(5) 記録媒体に対して記録用エネルギービームを相対的に走査せしめて走査方向に沿って溶融領域を形成して非晶質マークを形成するに際し、走査方向に対する非晶質マークの幅を変化させることによってその大きさを制御するとともに上記非晶質マークの幅が、多段階の記録レベルの何れにおいても再生用エネルギービームの走査方向に対する幅より小さくなされている(1)～(4)の何れかに記載の方法。

(6) 記録媒体に対して記録用エネルギービームを相対的に走査せしめて走査方向に沿って溶融領域を形成して非晶質マークを形成するに際し、走査方向に対する非晶質マークの長さを変化させることによってその大きさを制御するとともに、上記非晶質マークの長さが、多段階の記録レベルの何れにおいても再生用エネルギービームの走査方向に対する長さより小さくなされている(1)～(5)の何れかに記載の方法。

(7) 一つの記録レベル区間から他の記録レベル区間に遷移する際に、結晶状態に相当する記録レベル区間を必ず経る(1)～(6)の何れかに記載の方法。

(8) 各非晶質マークは結晶領域に囲まれて孤立しており、各孤立した非晶

質マークに対応した反射光強度のピーク間隔を基準長さ T で一定とする (7) に記載の方法。

(9) 孤立した尖頭波形のピーク間隔が基準長さ T の整数倍であり、ピーク間隔 $L T$ (L は n 種類の整数) と m 段階の記録レベルの 2 種類の可変値により多値記録を行う (8) に記載の方法。

(10) 記録レベル区間を、 n 種類の長さを有する台形状の波形を有し、該台形状の区間の長さ及び該台形状の区間の間の長さの少なくとも一方が変調されている (7) に記載の方法。

(11) 一つの記録レベル区間から他のレベル区間へ遷移するときに基準となる記録レベルを経由することなく連続的に遷移する (1) ~ (6) の何れかに記載の方法。

(12) 1つの記録レベル区間の記録用エネルギービーム照射時間の一部又は全部を、1つ以上の記録パルス区間と1つ以上の遮断区間とに分離すると共に、該記録レベル区間内における記録用エネルギービームのパワーを、記録パルス区間においては、記録層を溶融するに足るパワー P_w とし、遮断区間においては、 P_w よりも小さい 0 を含むパワー P_b とし、且つ、該照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させることによって非晶質マークの大きさを制御する (1) ~ (11) の何れかに記載の方法。

(13) 遮断区間において照射する記録用エネルギービームのパワー P_b は、 $0 \leq P_b \leq 0.2 P_w$ を満足する (12) に記載の方法。

(14) P_b 及び P_w の大きさを変化させることによって、照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させる (12) 又は (13) に記載の方法。

(15) 記録パルス区間及び／又は遮断区間の長さを変化させることによって、照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させる (12) ~ (14) の何れかに記載の方法。

(16) 再生用光ビームの径 r_b を記録区間の空間的長さ T_s 以上とする

(1) ~ (15) の何れかに記載の方法。

(17) 1つの記録レベル区間を形成するための記録用エネルギービーム照射時間の一部又は全部を、1つの記録パルス区間とその前及び／又は後に付随する遮断区間とに分離すると共に、該記録レベル区間内における記録用エネルギービームのパワーを、記録パルス区間においては、記録層を溶融するに足るパワー P_w とし、遮断区間においては、 P_w よりも小さい 0 を含むパワー P_b とし、且つ、 P_w 、 P_b 、記録パルス区間の長さ、及び／又は遮断区間の長さを変化させることによって非晶質マークの大きさを制御する(16)に記載の方法。

(18) 記録レベル区間の長さが基準長さ T で一定であり、非晶質マークの大きさの制御を、記録パルス区間の記録レベル区間に対するデューティー比を変化させることによって行う(17)に記載の方法。

(19) 記録レベルの数が4以上である(1) ~ (18) の何れかに記載の方法。

(20) 最も強い反射光強度 R_c と最も弱い反射光強度 R_a とを包含する反射光強度範囲を m 個 ($m > 1$) の区間に分割し、最大の反射光強度を有する区間は最も強い反射光強度 R_c を包含し、最小の反射光強度を有する区間は最も弱い反射光強度 R_a を包含するように m 個の区間を設定し、得られた反射光強度が上記 m 個の区間のどれに属するかを以て、どの記録レベルに相当するかを判定する(1) ~ (19) の何れかに記載の方法。

(21) m 個の区間が、互いに等しい反射光強度範囲の幅を有する(20)に記載の方法。

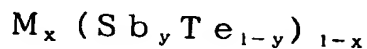
(22) m 個の区間の反射光強度の幅が R_c に近いほど広がっている(20)に記載の方法。

(23) エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体であって、該記録層における溶融状態からの再結晶化が、結晶領域からの結晶成長によって実質的に進行することを特徴とする多値記録用媒体。

(24) 記録層が、Sbを含む合金組成を有する(23)に記載の媒体。

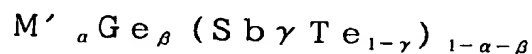
(25) 共晶点よりもSbを過剰に含むSbTe合金組成を有する(24)に記載の媒体。

(26) 記録層が次の組成を含む(24)に記載の媒体。



(ただし、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y$ 、 $M = In, Ga, Zn, Ge, Sn, Si, Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Pb, Bi, Cr, Co, O, S, N, Se, Ta, Nb, V, Zr, Hf$ 及び希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

(27) 記録層が次の組成を含む(26)に記載の媒体。



(ただし、 M' はInおよび/またはGa、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.15$ 、 $0.65 \leq \gamma \leq 0.85$)

(28) 記録層の上下に保護層を設け、一方の保護層の記録層に対する反対側の面に反射層を設けてなる(23)～(27)の何れかに記載の媒体。

(29) 記録層の膜厚が1nm以上30nm以下、記録層と反射層の間に設けた誘電体保護層の膜厚が60nm以下であり、反射層がAl、Ag又はAuを主成分とする合金である(28)に記載の媒体。

(30) 反射層の面積抵抗率が $0.1 \sim 0.6 \Omega/\square$ である(28)又は(29)に記載の媒体。

(31) 使用するデューティー比の変化に対して、反射光強度が略直線的な変化を示す(18)の方法に用いる(23)～(30)の何れかに記載の媒体。

(32) デューティー比が95%以上の場合には、非晶質マークが生成しない(18)の方法に用いる(23)～(31)の何れかに記載の媒体。

(33) 最も小さい反射光強度 R_a が得られるデューティー比を D_a (%)、最も大きい反射光強度 R_c が得られるデューティー比を D_c (%)とすると、 $D_c - D_a \geq 50\%$ である(31)又は(32)に記載の媒体。

図面の簡単な説明

図 1 は、非晶質マークを形成させる場合の再結晶化の様子の一例と得られる反射光強度とを示す模式図である。

図 2 は、非晶質マークを形成させる場合の再結晶化の様子他の一例と得られる反射光強度とを示す模式図である。

図 3 は、媒体と再生のための光学系との位置関係を示す模式的断面図である。

図 4 は、記録レベル区間毎の反射光強度レベルの配列の一例を示す模式図である。

図 5 は、記録レベル区間毎の反射光強度レベルの配列の他の一例を示す模式図である。

図 6 は、記録レベル区間毎の反射光強度レベルの配列のさらに他の一例を示す模式図である。

図 7 は、本発明で用いるエネルギービームの照射パターンの一例を示す説明図である。

図 8 は、本発明で用いるエネルギービームの照射パターンの他の一例を示す説明図である。

図 9 は、本発明で用いるエネルギービームの照射パターンのさらに他の一例を示す説明図である。

図 10 は、本発明の媒体の層構成の一例を示す模式的断面図である。

図 11 は、実際の再生信号波形の一例と概念としての方形波形とを対比して示す模式図である。

図 12 は、実施例 1 で得られた再生波形を示す図である。

図 13 は、実施例 1 で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 11\text{mW}$) である。

図 14 は、実施例 1 で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 12\text{mW}$) である。

図 15 は、実施例 1 で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 13\text{mW}$) である。

図 16 は、実施例 1 で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 14\text{mW}$) である。

図 1 7 は、実施例 1 の他の例で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 11/10.1/5.5\text{mW}$) である。

図 1 8 は、実施例 1 の他の例で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 12/11/6\text{mW}$) である。

図 1 9 は、実施例 1 の他の例で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 13/11.9/6.5\text{mW}$) である。

図 2 0 は、実施例 1 の他の例で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 14/12.8/7\text{mW}$) である。

図 2 1 は、実施例 1 の他の例で得られた再生波形を示す図 ($P_w = 15/13.8/7.5\text{mW}$) である。

図 2 2 は、実施例 2 で得られた再生波形を示す図である。

図 2 3 は、本発明におけるエネルギービームの照射パターンの好ましい一例を示す説明図である。

図 2 4 は、本発明におけるエネルギービームの照射パターンの他の好ましい一例を示す説明図である。

図 2 5 は、本発明におけるエネルギービームの照射パターンのさらに他の好ましい一例を示す説明図である。

図 2 6 は、非晶質マークの形状とその形成過程を示す模式図である。

図 2 7 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 2 8 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 2 9 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 0 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 1 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 2 は、実施例 3 における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 3 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 4 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図

である。

図 3 5 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 6 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 7 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 8 は、実施例 3 の他の例における照射パターンと反射光強度とを示す図である。

図 3 9 は、再結晶化の様子を表わす模式図である。

図 4 0 は、再結晶化の様子を表わす模式図である。

図 4 1 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 2 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 3 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 4 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 5 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 6 は、実施例 3 のさらに他の例における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 7 は、実施例 3 の多値記録の例における記録ビームの照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 4 8 は、実施例 3 の多値記録の例における再生波形を示す図である。

図 4 9 は、実施例 3 の他の多値記録の例における再生波形を示す図である。

図 5 0 は、実施例 4 における照射パターンと反射光強度を示す図である。

図 5 1 は、実施例 4 の多値記録の例における再生波形を示す図である。

図 5 2 は、実施例 4 の多値記録の他の例における再生波形を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明に係る多値記録・再生方法について説明する。

本発明の記録及び再生は通常円盤状の情報記録用媒体を回転させながらエネルギービームを照射する等の方法によって、媒体に対してエネルギービームを相対的に走査しながら行なわれる。本発明における多値記録は、エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体に対して、記録用エネルギービームを照射して、局所的に前記記録層を溶融せしめ、凝固時の冷却によって非晶質マークを形成させることによって行なう。この際未記録状態あるいは消去状態は結晶状態に相当する。本発明は、上記冷却によって非晶質マークを形成する際に伴う、結晶領域からの結晶成長による再結晶化現象を積極的に利用し、最終的に凝固が完了したときの非晶質マークの面積を制御するという基本原理を応用している。この点、本発明における多値記録再生方法は、前述した各公知文献に記載された従来の多値記録方法とは全く異なるものである。

本発明における非晶質マーク形成過程を詳細に述べる。ここで、結晶状態を未記録状態とする。先ず、記録用エネルギービームを照射して局所的に記録層を溶融させる。その後、エネルギービームの強度を十分低くする等の方法により、発熱源を実質的に除去すれば、記録層内の周辺部への熱伝導や、記録層に接する保護層や反射層等の他の層への熱伝導及び基板への熱伝導等の記録層外への熱伝導により溶融領域は冷却される。通常媒体に対して記録用エネルギービームを相対的に移動させながら記録を行なうので、ある溶融領域の冷却は、該溶融領域からエネルギービームが離れていく過程の中で進行する。

非晶質の形成の一般的条件として、溶融領域の温度の単位時間当たりの冷却速

度がある一定の値（臨界冷却速度）を超えた場合に、液体状態の乱雑な原子配列を保ったまま再凝固するということがある。この臨界冷却速度は、本発明で用いる様な相変化型記録媒体では1～100ケルビン／ナノ秒であると見積もられている。溶融領域全体の冷却速度が臨界冷却速度より低ければ、急冷によって全体が再結晶化する。

本発明においては、溶融領域の凝固時に再結晶化を起こさせ、これを積極的に用いる。すなわち、本発明は、記録層の溶融凝固時における再結晶化能力を積極的に利用するものであって、一旦固化して形成された非晶質マークの一部を別途に再結晶化してマークのサイズを制御する必要はない。また、溶融領域の面積のみを制御して非晶質マークの面積を制御するものでもない。ただし、本発明においては、一旦形成された非晶質マークを別のエネルギービームによって一部結晶化する操作や、溶融領域の面積の制御する操作を伴っていてもよい。

本発明においては、結晶状態を未記録状態としているから、溶融領域の周辺部は通常結晶状態となっており、通常再凝固時の再結晶化はこれら周辺の結晶領域から進む。本発明においては、周辺の結晶領域からの結晶成長速度と溶融領域の冷却速度との競合のバランスで周辺部の再結晶化領域の大きさが決まり、残部が非晶質マークとなる。本発明では、この様に溶融領域の再凝固の際に再結晶化する現象を「自己再結晶化」と呼ぶことにする。

図1は孤立した非晶質マークを形成させる場合の再結晶化の様子と得られる反射光強度を示す模式図、図2は、再結晶化領域の幅のみが変化した連続した非晶質マークを形成させる場合の再結晶化の様子と得られる反射光強度を示す模式図である。図1及び2において、未記録の結晶状態の領域1（初期結晶化領域）と自己再結晶化によって形成された結晶状態の領域2（再結晶化領域）とは便宜上異なる図柄とした。厳密には、上記2つの結晶状態は、結晶粒径や方位などの点で必ずしも同一ではないことが多いが、本発明では、ここ2つの結晶状態が光学的に識別不可能であることが好ましい。結晶状態の差により反射光強度が微妙に異なると、再生信号のノイズとなるからである。従って、上記2つの結晶状態の

反射光強度は、好ましくは±30%、より好ましくは±10%の範囲で一致させる。

前記のように、エネルギービームの照射による溶融領域における結晶成長速度と冷却速度とのバランスで再結晶化領域2と非晶質マーク3の大きさが決まる。従って、本発明においては、このバランスを制御することによって、図1(a)の(I)～(VI)のように、幅及び長さの異なる非晶質マークを形成させたり、図2(a)のように、ビーム走査方向に対する幅が変化する連続的な非晶質マークを形成させる。

図1(a)及び図2(a)に示したように、記録用エネルギービームを媒体に対して相対的に走査させた場合、非晶質マークの大きさの制御方法として、走査方向に対する非晶質マークの幅を変化させる方法(図1(a)及び図2(a))や、走査方向に対する非晶質マークの長さを変化させる方法(図1(a))を挙げることができる。前者の場合、非晶質マークの幅は、多段階の記録レベルのいずれにおいても、再生用光ビームの記録層面における走査方向に対する幅よりも小さくするのが好ましい。また、後者の場合、非晶質マークの長さは、多段階の記録レベルのいずれにおいても、再生用光ビームの記録層面における走査方向に対する長さよりも小さくするのが好ましい。これらの結果、正確な多値再生が可能となる。ただし、前者の場合、非晶質マークが小さすぎるとクロストークが大きくなるので通常再生用光ビームの記録層面における走査方向の幅の1/2以上とする。

いずれの場合においても、本発明においては、再生用光ビームの照射領域(図1及び2において再生用光ビームの外縁4よりも内側の領域)からの反射光強度は、その領域内にある、非晶質マーク3からなる非晶質領域と初期結晶化領域及び再結晶化領域からなる結晶領域との光学特性の差及び面積に応じて様々な値をとる。

再生用光ビームの記録層面での照射領域(スポット)内における非晶質マークの数は、有限個であればよく、1つ又は複数であってもよい。スポット内に複数の非晶質マークが存在する場合、これを全体として1つの記録レベル区間と見な

して、1つの照射領域から1つの反射光強度レベルを生成させてもよい。また、それぞれの非晶質マークを1つの記録レベル区間に対応させて、それぞれから反射光強度レベルを生成してもよい。後者の場合は、1つの記録レベル区間の空間的長さが、スポットの大きさよりも小さいことに相当し、高密度化を実現する上で好ましい。

非晶質マークの大きさは、通常0.01nm以上とする。小さすぎるとマークの安定性が損なわれることがある。一方、非晶質マークの大きさは、通常10 μ m以下とする。マークが大きすぎると高密度化が達成しにくくなる。

記録レベル区間における溶融領域あるいは非晶質マークが、再生光ビームにて光学的に分離識別できるほどに不連続になることは十分な再生を損なうことがある。しかし、光学的分解能の限界以下で不連続であることを平均反射光強度を調整するために積極的に用いることも出来る。また、記録レベル区間における非晶質マークの大きさは必ずしも一定である必要はなく、光学的分解能以下であれば変動していてもかまわない。あくまで光学的に識別できる範囲内で均一な反射光強度を形成していればよい。再生光ビームの光学的分解能より十分小さい程度に不連続または不均一であっても、再生光強度は再生光ビーム内で平均化されるからである。その様な不連続または不均一な長さの目安は、勿論、再生光ビームの径 r_0 より小さいことである。より具体的には、再生光ビームの波長を λ 、集束用対物レンズの開口数をNAとした際、概ね $0.5\lambda/NA$ 、特に $0.1\lambda/NA$ より小さくすることである。

記録には通常集束されたエネルギービームが用いられ、具体的には光ビームや電子ビームなどが用いられる。好ましくは光ビームである。ビームの大きさは記録層面上において、通常2 μ m以下、好ましくは1 μ m以下である。ビーム径が大きすぎると高密度化が困難になる。再生は光照射による反射光強度差の検出による方法が最も容易であり、好ましい。再生用のビームスポットの大きさは非晶質マークサイズ、特にマーク幅に対して同程度か若干大き目であるのが好ましい。光学的分解能の影響により、反射光は非晶質マークそのものとその周辺の結晶領

域の両方の反射光の影響を受けるため、再生光ビームスポット内の非晶質マークの割合が高いほどに反射光強度は全面が非晶質状態の時の反射光強度に近づく。

すなわち、図3に示す、媒体と再生のための光学系との位置関係を示す模式的断面図において、光検出器30にて検出される再生用光ビームの反射光強度は、集束されたビームスポット内の結晶領域（領域1と領域2との和）と非晶質領域（非晶質マーク3）との面積比で決定される。基本的にはビームスポット内の各点の反射光が対物レンズに集光された積分値となるが、これに加えて、結晶状態と非晶質状態の反射光の位相差が両状態の反射光の間に干渉をもたらし、この干渉効果も考慮して最終的に対物レンズ20に戻ってくる反射光の総和が決まり、それによって再生信号40が得られる。何れにせよ、再生ビームスポット内の結晶領域と非晶質領域の面積比を、所望の反射光強度となる様に正確に制御することが、本発明の多値記録においては重要なことである。ここで、再生用光ビームがレーザー光の様なガウシアンビームの場合、その径 r_0 はビーム中心の強度から $1/e^2$ に強度が低下する位置を以て定義される。

記録用のエネルギービームと再生用のエネルギービームとはともに光ビーム、特に、記録層面におけるスポット径が $2\mu\text{m}$ 以下である光ビームを用いることが、装置を簡便化する上で好ましい。また、それによって従来の結晶／非晶質2値レベル間の変調を利用した相変化記録技術を応用できる。

光ビームの光源としては、通常レーザー光、特に半導体レーザー光が用いられる。この際、NA（開口数）0.4以上の対物レンズで集光されたガウシアンビームを用いるのが好ましい。光ビームの波長は通常記録時で再生時とで同じとするが、半導体レーザーとしては通常波長600～800nm程度が用いられる。もちろん高密度化には短波長、高NAであることが有利であり、波長400nm程度の青色レーザーや、NAが1.0以上の近接場光学系を用いることも可能である。なお、レーザー光を用いた場合、ノイズを制御するために高周波重畳をかけてもよい。

ガウシアン集束光ビームのスポット形状は、通常、楕円形状である。本発明に

においては、楕円形状のビームを記録及び／又は再生に用いた場合、その長軸をビーム走査方向に対して略垂直とするのが好ましい。その結果、マーク長を小さくして高密度化を達成し、かつ、非晶質マークの幅の制御範囲を広く取ることができる。

この様な楕円形状の光ビームはビーム走査方向の光学的分解能を高める点で、個々の記録レベル間の分離が容易になり、一記録レベル区間の長さを短縮できる。

以下では、特に断らない限り、記録再生を共に同一の集束光ビームを用いる場合を想定して説明する。

記録層に保護層などを合わせて記録媒体を多層構造とした場合、多層構造を通した非晶質と結晶質との見かけ上の反射光強度はある程度任意に変化させ得るが、通常は、非晶質状態の反射光強度が結晶状態のそれよりも低い。そこで、反射光強度は、例えば図1及び2の(a)図に示した非晶質マークの長さもしくは幅の大小に伴い、図1及び図2の(b)に示した様に変化する。従って、これらの反射光強度を3以上の有限個の反射光強度レベルに制御することによって3以上の記録レベルを有する多値記録再生が可能となる。記録レベルの個数としては好ましくは4以上であるが、あまりに大きいのも現実的でないので通常100以下、好ましくは50以下である。なお、結晶状態の反射光強度を基準として信号振幅(反射光強度の変化の幅)を規格化したものが変調度である。ここで、最も強い反射光強度を R_c とし、最も低いのを R_a とすると、 R_c としては、消去状態として、再生時のビームスポット内が全て結晶状態である(以下このレベルを結晶レベルということがある)時の値 R_{c0} をそのまま利用することが好ましい。反射光の基準として最も安定した強度が得られるからである。この場合、上記変調度を0.5以上とするのが各反射光強度レベルをより明確に区別できるので好ましい。

本発明において、実際の再生信号波形は、必ずしも、図1(b)及び2(b)の様に完全な方形波となっているわけではなく、例えば、図11として示す、実際の信号波形111と概念としての方形波形112とを対比して示す概念図にお

いて、実際の信号波形 1 1 1 として示すように、通常、再生光ビームの光学的分解能の限界のためになまった波形となる。以下では、波形のなまりを考慮しない、原理的な方形波形を以て多値レベルの検出原理について述べる。

本発明においては、記録レベル区間の設け方に応じて、以下の様な 2 種の記録方式が考えられる。

まず、第 1 の方法は、1 つの反射光強度レベルに対応する記録レベル区間同志の間に必ず基準となる記録レベル区間を存在させ、各非晶質マークに対応した反射光強度が多値のレベルを有する方法である。基準となる記録レベル区間においては通常結晶レベルの反射光強度レベルが用いられる。

図 4 及び図 5 は、上記第 1 の方法による、記録レベル区間毎の反射光強度レベルの配列の一例を示す模式図である。いずれにおいても、反射光強度レベルは、反射光強度の大きな順に、レベル 0、レベル 1、…レベル 7 までの 8 つに分かれている。また、レベル 0 は結晶レベルとなっている。T₁～T₈ で示される記録レベル区間は、それぞれ隣の記録レベル区間との間に、必ず基準となる記録レベル区間として結晶レベルが存在している。即ち、1 つの記録レベル区間から次の記録レベル区間に遷移する際に、必ず結晶状態に相当する記録レベル区間を経ている。この場合、各非晶質マークは結晶状態の領域に囲まれて孤立している。

図 4 の場合、記録レベル区間の長さを基準長さ T で一定としている。この場合、検出が容易であるとの利点がある。

図 4 のような方法を用いた場合、光学分解能の制限からくる波形のなまりの影響が軽減され、また、一旦基準となるレベルに戻ることで、前後の非晶質マーク形成の際の熱伝導により、正確な再結晶化過程が乱されるという問題が軽減され、システムのマージンが増すが、記録密度は向上させにくい。そこで、記録密度を向上させるため、孤立した尖頭波形のピーク間隔を基準長さ T の整数倍の範囲で変化させ、ピーク間隔の長さ L T (L は n 種類の整数) と m 段階の記録レベルの 2 種類の可変値により多値記録を行うことができる。

この方法は、さらに孤立した尖塔波形を長さ L T を有する台形状の波形に代え、

マーク及び／又はマーク間の長さを変調することにより、図5に示す様に、一般的なマーク長記録における非晶質マーク部の変調度を多値化した方法に拡張される。即ち、この方法においては、記録レベル区間の間には、必ず基準となる記録レベルを存在させると共に、記録レベル区間を n 種類の長さを有する台形状の波形とし、該台形状の区間の長さ及び該台形状の区間の間の基準となる記録レベルの長さの少なくとも一方を変調する。図5においては、 $T_1 \sim T_3$ で示される記録レベル区間は、それぞれ基準となる区間 T の整数倍（順に3倍、5倍及び3倍）となっており、これら方形の記録区間の長さと、記録区間の間に存在する結晶レベルの長さとは変調されている。

上記第1の方法は、一つの記録レベルから他のレベルに遷移する際に基準となる記録レベルを必ず経由するものであり、その結果、正確なマークを形成することができる。

記録密度をさらに向上させるために、図6の様に、一つの反射光強度レベルに対応する1つの記録レベル区間から他の記録レベル区間へ遷移するときに、基準となる記録レベル区間を経由することなく連続的に遷移させる第2の方法が好ましい。

図6は、上記第2の方法による、記録レベル区間毎の反射光強度レベルの配列の一例を示す模式図である。反射光強度レベルは、反射光強度の大きな順に、レベル0、レベル1、…レベル7までの8つに分かれている。また、レベル0は結晶レベルとなっている。 $T_1 \sim T_{23}$ で示される記録レベル区間は、それぞれ隣の記録レベルとの間に、基準となる記録レベルを経由することなく連続的に次の記録レベル区間に遷移している。図4及び図5においては基準となる記録レベル区間として結晶レベルを用いており、一方、図6においても結晶レベルの記録レベル区間も存在している。しかし、図6においては、結晶レベルも1つの他の記録レベルと同様に扱っており、遷移の際に必ずしも結晶レベルを経由していない点で、図4及び5の方法とは異なっている。

上記第2の方法によれば、より高密度の記録が行えるという利点がある。ただ

し、非晶質マークの大きさを前記第1の方法に比べより正確に制御する必要がある。

反射光強度レベルの判定方法としては、所定の範囲の反射光強度を m 個 ($m > 1$) の区間に分割し、得られた反射光強度が m 個に上記 m 個の区間のどこに属するかを以て行うのが通常である。この際、上記所定の範囲において最大の反射光強度を有する区間は媒体における最も強い反射光強度 R_c を包含し、上記所定の範囲において最小の反射光強度を有する区間は媒体における最も弱い反射光強度 R_a を包含するように m 個の区間を設定するのが、ダイナミックレンジを大きくすることができるので好ましい。

各区間の反射光強度の幅 Δi (i は $1 \sim m$ の整数) は、いずれの i においても同じ大きさとするのが再生装置をより簡便にできる点で好ましい。例えば、判定方法の好ましい態様として、図4～6に示す様に、反射光強度の幅 Δ を $\Delta = (R_c - R_a) / (m - 1)$ で均等とし、 $(R_c - k\Delta) \pm 1/2\Delta$ (ただし、 k は $0 \sim m - 1$ 迄の整数) なる値を境界とする m 個の区間を設定し、得られた反射光強度がこの何れかに反射光強度が属することを以て判定する。一方、再結晶化させる領域の多い区間、即ち通常は反射光強度の大きい区間ほど、再結晶化過程の制御が困難なことが多いため、 Δi を R_c に近い領域ほど広くとっておくことも、再結晶化のゆらぎによる反射光強度の変動に対して冗長度がより大きくとれる点で有効である。

再生時においては、記録レベル区間と時間的に同期をとって反射光強度 R がどの反射光強度レベルに属するかを判定するのが好ましい。このためには、一定数の記録レベル区間毎にタイミング検出用のマークを記録しておくことが好ましい。このマークの反射光強度は、 R_a から R_c のいずれの値でもよい。または R_c から R_a の区間の外となる様に設定するのが好ましい。また、隣接する非晶質マークとの波形なまりの影響を受けない様にするために、そのマーク長は長めに設定するのが好ましい。

上記の様な多値記録を実現するための、精密な非晶質マークサイズの制御を可

能にする記録用エネルギービームの照射パターンについて以下に述べる。

非晶質マークのサイズは、記録に用いるエネルギービームのサイズが一定で強度が変調されているとすれば、主に以下の2つの要因に支配される。

① 非晶質となるべき溶融領域の面積：基本的には記録用エネルギービームの強度が強いと記録層の温度が高くなり、溶融領域の面積は大きくなる。

② 溶融領域の冷却速度：溶融領域が再凝固するときの再結晶化領域の面積は、再凝固時の冷却速度で決まり、冷却速度が高いほど、再結晶化領域は狭くなる。

本発明においては、1つの非晶質マークを形成するために、単一のパワーの記録用エネルギービームを照射するのではなく、大小異なるパワーの少なくとも2つのビームを用いて、それらの大きさと照射時間を制御することにより、記録層に形成される溶融領域の冷却速度すなわち1つ以上の再結晶化領域の大きさを制御するのが好ましい。

具体的には、1つの記録レベル区間の記録用エネルギービームの照射時間の一部又は全部を、記録層を溶融するに足るパワー P_w のビームを照射する1つ以上の記録パルス区間と、それに付随する、弱いパワーを照射する1つ以上の遮断区間とに分離するのが好ましい。

この場合、記録パルス区間でのパワー P_w とその時間幅 T_w は溶融領域の大きさを制御し、遮断区間でのパワー P_b とその時間幅 T_b は冷却速度を制御すると考えられる。これら P_w 、 P_b 、 T_w 、 T_b 、記録パルス区間の数、及び遮断区間の数等を要素とする照射パターンを変化させることによって非晶質マークの大きさを制御する。図7は、1つの記録レベル区間 T におけるエネルギービームの照射パターンを示す図である。図7においては、(a)、(b)、(c)いずれの場合も一記録レベル区間 T において複数の記録パルス及び遮断区間を有しており、それによって一層精密な非晶質マーク幅の制御を可能としている。

図7 (a) は P_w 、 P_b 、 P_e の3つのパワーの用いて非晶質マークを形成させる例である。ここで、 P_w は記録層を溶融させるに足るパワーであり、 P_b は記録層を融点以上には昇温させないパワー ($P_w > P_b$) である。 P_b は特に冷

却速度に関係し、 P_b が低いほど冷却速度を高めることが出来る。冷却効果を有効に作用させるための条件は、通常 $P_b \leq 0.5 P_e$ 、好ましくは $P_b \leq 0.2 P_e$ である。 P_b は通常2 mW下とするが、フォーカスやトラッキングサーボに支障がない限りゼロとすることもできる。より好ましくは再生に用いる光ビームのパワー P_r と同じとする。 P_e は非晶質マークを完全に再結晶化するために必要なパワーであり、通常、 $0.3 \leq P_e / P_w \leq 1.0$ である。 P_e が高すぎると記録層の溶融部分が広すぎて完全に再結晶化せず、結局、非晶質マークが形成される。 P_e は、實際上、記録層を固相での結晶化温度以上、融点近傍に昇温させるパワーである。ここで、 P_e は、結晶状態の反射光強度レベルを達成するために用いられるのであり、一旦形成された先行する非晶質マークの一部を再結晶化するために用いられるものではない。再結晶化そのものは、あくまで P_b 等によって制御された自己再結晶化によって達成される。図7においては、記録用エネルギービームの照射ピターンにおいて、 P_b のみを変化させることによって、非晶質マークの大きさを制御する例である。図中、左から右の記録レベル区間に移動するに従って、 P_w が、 P_w' 、 P_w'' のように大きくなっている。この場合、 P_w が大きくなるに従って、溶融領域の冷却速度が下がり、その結果図中右の記録レベル区間に移動するに従って、非晶質マークを小さくすることができる。

P_w を先頭パルスのみその値を大きくしたりすることによって、先頭と後続のパルスで異なる様にしてもよい（図7（b））。また、 P_b を、マーク後端でのみその値を小さくしたりすることによって、中間の遮断区間とマーク後端の遮断区間とで異なった値にしてもよい（図7（c））。これらの方法は、後端でのマーク形状を整える上で効果的である。特に、一記録レベルの前後のマークの熱干渉の影響を補正するときにはマーク前端的な最初のパルスの P_w やマーク後端的な最後の遮断区間の P_b をそれぞれ、前後の記録レベルに応じて調整することは、マーク長さ T の長さを短縮して、高密度化する際に有効である。

結晶レベルを生成させるためには、単に消去パワー P_e のパワーのビームを照射すればよい。もちろん、区間 T 全体を P_e のみで照射するだけでなく、マーク

前後端にパワーの異なる区間を設けた方が正確な制御が可能になる場合もある。

非晶質マークの大きさを変化させるためには、 P_b 及び P_w の値を変化させてもよく、また T_b 及び T_w の値を変化させてもよい。一般に時間を変化させる方が容易なので後者が好ましい。

図7の例は P_b と P_w との2つのパワーに加えて消去パワー P_e を用いているが、本発明においては、「自己再結晶化」をより積極的に利用し、 P_e を用いず、記録層を溶融するパワー P_w と記録層の温度上昇を固相における結晶化温度以下にとどめるバイアスパワー P_b との間の変調のみで、多値記録を実現することも可能であり、好ましい。その結果、記録パワー制御回路をより簡便にすることができる。これは、図7(a)、(b)、(c)において、 $P_e = P_w$ と設定すればよいことに相当する。この場合も、 P_w 及び T_w によって溶融領域の面積を制御し、 P_b 及び T_b によって該溶融領域の凝固時の冷却速度を制御していると考えられる。例えば、一つの記録区間に P_w のパワーのみを一様に照射すると自己再結晶化によって溶媒領域は全て結晶化し、結晶レベルとなる。

上記の場合、 P_b は実質的に記録層になんら物理的変化を生じさせない程度に低いことが好ましく、通常、 $0 \leq P_b \leq 0.2 P_w$ とする。より好ましくは、再生に用いるパワー P_r と略同じパワーとする。具体的には $0 \leq P_b \leq 2 \text{ mW}$ とするのが好ましい。なお、オーバーライトを行う場合には、 P_w のオン/オフに関わらず、一旦は全ての領域を溶融させる必要があり、オフパルス P_b の区間が必要以上に長くすることはあまり好ましくない。遮断区間の長さ T_b は、概ね記録用のエネルギービームの径と同程度以下であることが好ましい。

図8は、本発明におけるエネルギービームの照射パターンの他の一例を示す説明図である。図8においては、記録レベル区間 T における記録パルス区間を n 個に分割し(それぞれの区間の時間幅を T_{w_1} 、 T_{w_2} 、……、 T_{w_n} とする)、各々に付随して遮断区間(それぞれの区間の時間幅を T_{b_1} 、 T_{b_2} 、……、 T_{b_n} とする)を設けている。図8(a)では、記録パルス区間と遮断区間の繰り返し周期は一定としてある。また、図8(b)は図(a)から記録パルス区間と遮断区間

との比を変更した例である。また、図8(c)はさらに繰り返し周期も変化させた例である。図8においても、前記同様に、 P_e を P_w に置き換えて照射してもよい。

本発明においては、記録パルス区間幅 T_w 及び遮断区間幅 T_b をそれぞれ各パルス及び遮断区間ごとに変更することも可能であるが、図8(d)に示す様に、特にマーク長の前後端でのみ異なる値とすることが有効である。すなわち、 $T_{w1} > T_{w2} = T_{w3} = T_{w4} = \dots = T_{wn}$ として最前端の記録パルス区間のみを長めにしたたり、 $T_{bn} > T_{b1} = T_{b2} = T_{b3} = \dots = T_{bn-1}$ として最後端の遮断区間のみを長めにすることがマークの始端と後端とをより正確に制御できる点で有効である。前後のマークからの熱干渉の影響を補正するために、前後端の記録パルス区間幅や遮断区間幅を、前後の記録レベルに応じて調整することは、マーク長すなわち一記録レベル区間 T を短縮して、高密度化するときには有効である。

図9は、本発明におけるエネルギービームの照射パターンのさらに他の一例を示す説明図である。図9の照射パターンは図7における記録パワー制御と図8における記録パルス区間幅／遮断区間幅制御とを組み合わせ用いた例である。このような複雑な制御は、マーク長を短縮した場合、前後の記録レベルに応じて補正を行う際に有効である。特に、各記録レベルからの遷移を連続的に行う前記第2の方法の場合、先行するレベルから後続するレベルへの熱干渉の影響が著しいので、連続する2レベルの組み合わせに応じた照射パターン列の制御が必要である。例えば、8レベルの多値記録を行う場合、 $8 \times 8 = 64$ 通りの記録パルスパターンをROMメモリ等に記憶させておいて、照射パターンを発生させることが好ましい。

従来、相変化光記録、特にマーク長変調記録において非晶質マーク長の制御のために、本発明に類似した照射パターンが用いられることはあったが、それらは、出来るだけ非晶質マーク部分における反射光強度（変調度）を一定に保つために用いられており、そのためには、再結晶化領域を出来るだけ抑制することを主眼として制御されていた。一方、本発明における前記照射パターンは、各非晶質マ

ークにおける再結晶化過程を積極的に利用、制御するために用いられる。

本発明においては、より高密度に記録を行うため、記録レベル区間の空間的長さ T_s を再生光ビームのスポットの長さ r_b 以下とするのが好ましい。この際、一記録レベル区間の長さ T は、時間的にも空間的にも一定値とするのが好ましい。なぜなら、その様な短い記録レベル区間の長さ変化を意図的に検出することは困難だからである。また、記録用エネルギービームの径も再生ビームの径と同程度の大きさが好ましい。なお、一記録レベル区間の長さ T_s がより小さすぎると光学的に識別不能となってしまうことがあるので、 T_s は $(1/4) r_b$ 以上とするのが好ましい。

このようなごく短い記録レベル区間における記録用エネルギービームの照射方法としては、前記の照射方法を採用することができる。中でも、1つの記録レベル区間を形成するための記録用エネルギービーム照射時間の一部又は全部を、1つの記録パルス区間とその前及び／又は後に付随する遮断区間とに分離すると共に、該記録レベル区間内における記録用エネルギービームのパワーを、記録パルス区間においては、記録層を溶融するに足るパワー P_w とし、遮断区間においては、 P_w よりも小さい 0 を含むパワー P_b とし、且つ、 P_w 、 P_b 、記録パルス区間の長さ、及び／又は遮断区間の長さを変化させるのが、制御の容易さの点で好ましい。照射パターンについては前記と同様である。なお、この場合、 P_b については、できるだけ 0 に近づけて自己再結晶化を抑制しやすいようにするのが好ましい。

より好ましくは、図23に示された照射パターンの様に、記録レベル区間の長さを T_0 で一定とし、非晶質マークの大きさの制御を記録パルス区間の記録レベル区間に対する比としてデューティー比を変化させて行なうのが、エネルギービーム制御が容易であり、好ましい。この場合、記録パルス区間のデューティー比が 100% である場合には、「自己再結晶化」により、略初期結晶化状態の反射光強度に戻るようなのがさらに好ましい。即ち、さらに好ましい態様においては、エネルギービームのパワーとして P_w と P_b の2つのパワーのみを用いる。

図23において、記録パルス区間 τ のデューティ比を増加させると、当初は溶融領域の拡大で非晶質マーク面積が拡大し、反射光強度は低下する。しかし、さらにデューティ比を増加させると反射光強度最小の点を経て、以後は単調に増加する。これは、むしろ遮断区間が短くなって溶融領域の冷却速度が低下し、却って、再結晶化領域が増えるからである。図23のような記録方式を用いる場合、特に、上記デューティ比の増加と共に反射光強度が単調に増加する区間を利用し、デューティ比のみで、反射光強度を多段階に制御することが好ましい。なお、この際に、使用するデューティ比に対して、反射光強度が略比例して変化する様な媒体を使用するのが好ましい。

また、最小の反射光強度 R_a および最大の反射光強度 R_c が得られるデューティ比をそれぞれ D_a (%)、 D_c (%) とするとき、 $D_c - D_a \geq 50\%$ となる媒体を使用するのが好ましい。 $D_c - D_a$ の値が小さすぎると、デューティ比の変化に対する反射光強度変化が急になりすぎて制御困難となる。実際上は95%以上の記録パルスのデューティ比で溶融領域が略完全に再結晶化する媒体を用いるのが好ましい。さらに、 R_c と R_a との間を m 分割し $(m+1)$ 個のレベルの多値記録を行う場合、 $(D_c - D_a) / (m+1) \geq 5(\%)$ とするのが好ましい。この場合、1レベル間のシフトに平均5%以上のデューティ比変化を対応させることになる。この様にすることによって、デューティ比の小さな変化で異なる反射光強度レベルに記録されてしまう誤りを防止することが出来る。特に、個々のレベル間の遷移に少なくとも3%のデューティ比変化を与えるのが好ましい。

再結晶化領域の割合が非常に高くなると、非晶質マークの面積を正確に制御することが難しくなり、同一のデューティ比で得られる反射光強度がばらつきやすい。この場合、付加的に記録パルスパワー P_w を記録レベルに応じて変化させることにより、溶融領域の面積を制御することも好ましい。すなわち、あるデューティ比以上では、 P_w を若干小さくして、溶融領域の面積自体を小さくするのが好ましい。この方式は再生用光ビームに対して大きめの非晶質マークを形

成するに当たり、記録パルス区間を複数設ける場合にも有効である。

または、図24に示された照射パターンの様に、記録パルス区間をさらに連続した2区間に分割し、先行する区間でのPwを Pw_1 、その照射区間を τ_1 、後続する区間でのPwを Pw_2 、その照射区間を τ_2 として、 τ_1/τ_2 の比を保ちながら、 $(\tau_1+\tau_2)$ のデューティー比をT0の周期内において変化させてもよい。この場合、 Pw_1 は主として溶融領域の形状、面積を制御し、 Pw_2 は、主として当該溶融領域の冷却速度を制御する役割を有する。 τ_1 と τ_2 のどちらか一方を固定して他方のみを変化させてもよいが、制御の容易さから Pw_1 と Pw_2 との比を一定に保たせるのが好ましい。デューティー比が高いほど低パワーの Pw_2 の寄与が大きくなる様にする、溶融領域面積の増大を抑制できる。さらには、図25に示された照射パターンの様に、Pbの値を変化させて、再結晶化領域を制御してもよい。

この様な極めて短い記録レベル区間を用いた多値記録方式において、非晶質マークは結晶レベルに戻る場合を除いて走査方向に連続しており、主としてその幅が変化していてもよいし、一記録レベル区間に孤立した非晶質マークが存在してもよい。特に、後者の場合、非晶質マークの形状は楕円である必要はなく、場合によっては、矢羽状の形状を取り得る。特に、凝固時の再結晶化が周辺部の結晶領域からの結晶成長の進行によって支配されている場合、図26に示す様に、特に、マーク後端から固化が進行するために矢羽形状となりやすい。図26で示される、非晶質マークの形状とその形成過程を示す概念図において、記録エネルギービームが走査方向に進行した場合を考えると、初期結晶化領域1の一部が溶融されてから凝固する際に再結晶化し、その結果ビームの走査方向に沿った再結晶化領域2が形成される。ここで、非晶質マーク3を形成させる場合を考えると、溶融領域自体は略楕円形を有すると考えられるが、後続の記録パルスからの余熱効果もあって、相対的に後端の固相結晶領域262との境界からの結晶成長が進みやすい。一方、溶融領域先端部では、冷却速度は前方への熱の逃げで確保されているので略溶融領域の形状を保って非晶質化される。その結果、非晶質マーク

3は矢羽形状となる。

上記の様な矢羽型の非晶質マークの長さは、十分に $0.01\mu\text{m}$ のオーダーまで制御できるので、高密度の非晶質マーク面積制御に有効である。なお、一記録レベル区間がビーム径より小さい場合には、前後の記録レベル区間の記録における記録パワーの余熱の影響を受けやすいから、前後の記録レベル区間も考慮して、上記デューティー比や、 P_w 、 P_{w1} 、 P_{w2} 、 P_b 等を補正することも必要になる場合がある。前記 T_0 を完全に一定としないで前後のレベルに応じて微調整することも補正手段としては有効である。

本発明の多値記録再生方法は、記録層の全面が結晶状態である媒体に適用することもできるが、いわゆるオーバーライトに用いるのが好ましい。その結果、繰り返し記録において、記録する操作とは別に、形成された非晶質マークを消去する操作をする必要がなくなる。具体的には、非晶質マークが形成されている領域に記録用エネルギービームを照射して記録層を溶融することによって該非晶質マークを消去し、凝固時に新たに異なる非晶質領域と再結晶領域を形成することによって、非晶質マークの重ね書きを行う。

本発明の多値記録用媒体は、既に確立された多値記録再生技術により再生可能である。一般に、反射光強度は、図11の符号112で示される様に完全な方形波にならず、再生光ビームの光学的分解能に限界があるために、同図の符号111の様ななまった波形となる。この様になまった波形であっても適当な再生回路を通して補正することにより、元の反射光強度レベルを検出できることは、文献(SPIE、Vol. 3109(1997)、pp98-104)等によって示されている。

光学的ななまりを補正した後、各反射光強度レベルを検出する。この様な検出方法は、基本的にはアナログ・デジタル変換手法と同等である。その詳細は、特開平8-236693号公報に記載がある。また、一記録レベル区間の長さが再生用光ビームの径 r_0 以下の場合の再生方法は、アメリカ特許第5,818,806号明細書に記載されている。

本発明の多値記録用相変化媒体は結晶-非晶質間で相変化を生じる記録層を有

する。該記録層は、特に溶融再凝固時における再結晶化が著しい材料を選ぶのが好ましい。特に融点近傍での結晶成長速度が大きく、比較的低温での結晶核生成速度および結晶成長速度が遅いものが適している。記録層の溶融する大きさが記録ビームの大きさと同程度の場合には、再結晶化により、再び大部分が結晶レベルに戻ってしまうほど再凝固時の再結晶化が著しい材料が好ましい。特に、記録層を溶融し得る記録パワー P_w を連続的（直流的）に照射した際には略完全に再結晶化してしまい、固相における再結晶化温度より十分低い温度にしか昇温しないオフパワー P_b を付随させて照射した場合にだけ非晶質化する様な媒体が好ましい。従って、 P_w のみを直流的に照射した場合、反射光強度は略未記録結晶状態と同じレベルまで戻ることが確認できる。

このような記録層としては、溶融状態からの再結晶化が、実質的に結晶領域からの結晶成長によって進行するものが好ましい。

具体的な記録層の材料としては、Sbを含む合金、特にSbを含む共晶合金が挙げられる。特に好ましい材料としては、共晶点組成より過剰にSbを含む共晶合金である。より具体的には $Sb_{0.6}Te_{0.4}$ 組成よりも過剰にSbを含む2元合金をベースにし、そこにさらに添加金属Mとして、In、Ga、Zn、Ge、Sn、Si、Cu、Au、Ag、Pd、Pt、Pb、Bi、Cr、Co、O、S、N、Se、Ta、Nb、V、Zr、Hf及び希土類金属のうちの少なくとも1種を含有させたものである。このような組成は通常、 $M_x(Sb_yTe_{1-y})_{1-x}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y$ ）で表される。上記yとしては好ましくは $0.65 \leq y \leq 0.85$ である。上記xとしては好ましくは $0.01 \sim 0.1$ である。xが大きすぎると相分離を誘起することがある。添加金属Mとしては、上記の中でもAg、In、Ga及びGe、特にGeが好ましい。特に、GeをGeとSbとTeとの合計量に対して $0.1 \sim 15$ 原子%程度加えたGe、Sb及びTeを含む合金組成は、高速再結晶化特性を損ねることなく、非晶質の経時安定性を高めることが出来るので好ましい。さらにまた、 $M'_\alpha Ge_\beta (Sb_\gamma Te_{1-\gamma})_{1-\alpha-\beta}$ （ M' はIn及び／又はGa、 $\alpha = 0.001 \sim 0.1$ 、 $\beta = 0.001 \sim 0.$

15、 $\gamma = 0.65 \sim 0.85$) なる組成で示されるようなGe、Sb、Te、及びIn及び又はGaを含む組成は、結晶粒界のノイズが、抑制できるので好ましい。

また、Ag、In、Sb及びTeを含む合金組成もノイズレベルが低いので、好適に用いられる。Inは結晶化温度を上昇させて経時安定性を高める効果があり、室温での保存安定性を確保するため、通常Ag、In、Sb及びTeの合計量に対して通常3原子%以上含有させる。ただし、あまりに含まれると相分離が生じ易く、繰り返しオーバーライトにより偏析が起きるため通常は8原子%以下である。Agは成膜直後の非晶質膜の初期化を容易にする効果がある。通常その存在量は上記合計量に対して10原子%以下であり、多すぎるとむしろ経時安定性を損ねることがある。また、AgとInをあわせて前記合計量に対して13原子%以下とするのが、繰り返しオーバーライト時の偏析を抑制するので好ましい。

なお、オーバーライト可能な相変化記録層材料として広く知られている、Ge-Te-Sb₂Te₃擬似2元系材料は、結晶化温度T_cが150~200℃であり、T_c以上かつ融点(600℃前後)近傍よりも、50~100℃低い固相でのみ、非晶質領域の再結晶化を示すものであり、融点近傍あるいは、溶融再凝固時の再結晶化速度が非常に遅い。従って、この材料を記録層に用いた媒体では、一旦非晶質マークを形成した後、さらにエネルギービームを照射して固相における結晶化温度以上で融点以下に昇温しなければ、再結晶化し殆ど進行しないことが多い。また、図26に模式的に示した様な矢羽状の形状の非晶質マークを得るのも困難である。

本発明において、記録層は、成膜後の状態は通常非晶質である。そこで、記録層全面を結晶化して、初期化された状態(未記録状態)とするのが通常である。前記の好ましい記録層は、成膜直後には結晶成長の核が殆どなく、固相での結晶化は困難であることが多いが、溶融再結晶化によって初期化できる。この際、記録層を溶融する時間は局所的で1ミリ秒程度以下の短時間とするのが好ましい。溶融領域が広がったり、溶融時間または冷却時間が長すぎると、熱のために媒体

自体の一部が破壊されたり、変形したりすることがある。

上記の様な熱履歴を与えるには、長軸が100～300 μ m、短軸が1～3 μ mに集束した、波長600～1000nm程度の高出力半導体レーザー光を照射し、短軸方向を走査方向として、1～10m/sの線速度で走査することが好ましい。同じ集束光でも円形に近いと、溶融領域が広すぎるために再非晶質化が起き易く、また、媒体へのダメージが大きくなりやすい。

記録層の厚さは通常100nm以下、好ましくは30nm以下とされる。記録層3の厚みが薄すぎると十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での記録消去が困難となり易い。一方記録層の厚さは、通常1nm、好ましくは5nm以上である。厚すぎるとやはり光学的なコントラストが得にくくなり、また、クラックが生じ易くなる。

さらに、前記RcとRaとが $(Rc - Ra) / Rc \geq 0.5$ 以上となるような大きなコントラストを得るためには實際上10～30nmが特に好ましい。マーク端のジッタ及び繰り返しオーバーライト耐久性を向上させるため、記録層は20nm以下とすることが最も好ましい。

また、記録層の密度は、バルク密度 ρ の80%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。ここでいう、バルク密度とは、勿論、合金塊を作成して実測することも出来るが、下記(1)式を用いて求めてもよい。

$$\rho = \sum m_i \rho_i \dots (1)$$

(ただし m_i は成分 i の原子%、 ρ_i は成分 i の原子量)

記録層の密度を大きくするためには、スパッタ成膜法の場合、成膜時のスパッタガス(Ar等の希ガス)の圧力を低くする、ターゲット正面に近接して基板を配置する等して、記録層に照射される高エネルギーAr量を多くするのが好ましい。高エネルギーArはスパッタのためにターゲットに照射されるArイオンが、一部跳ね返されて基板側に到達するものか、プラズマ中のArイオンが基板全面のシース電圧で加速されて基板に達するものの何れかである。この様な高エネルギーの希ガスの照射効果を atomic peening 効果という。一般的に用いられるA

r ガスでのスパッタでは Atomic peening 効果により、Ar がスパッタ膜に混入される。膜中の Ar 量により、Atomic peening 効果を見積もることが出来る。

すなわち、Ar 量が少なければ、高エネルギー Ar 照射効果が少ないことを意味し、密度の疎な膜が形成され易い。一方、Ar 量が多ければ高エネルギー Ar の照射が激しく、密度は高くなるものの、膜中に取り込まれた Ar が繰り返しオーバーライト時に void となって析出し、繰り返しの耐久性を劣化させる原因となりやすい (J. Appl. Phys., Vol.78(1995), pp6980-6988)。

記録層中の適当な Ar 量は 0.1 ~ 1.5 原子% である。さらに、直流スパッタリングよりも高周波スパッタリングを用いた方が、膜中 Ar 量が少なくして、高密度膜が得られるので好ましい。同時に、O、N、S、Se を 0.1 ~ 5 原子% 添加することにより、記録層の光学定数を微調整することが出来る。しかし、5 原子% を超える添加量では、結晶化速度を低下させ消去性能を悪化させることがある。

本発明に用いられる相変化媒体の層構成の例を以下に示す。記録層は通常、基板上に設けられる。基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィン等の透明樹脂や透明ガラスを用いることが出来る。なかでも、ポリカーボネート樹脂は CD において最も広く用いられている実績もあり、安価でもあるので最も好ましい。具体的には図 10 で示される模式的断面図の様に、基板 100 / 下部保護層 (誘電体) 200 / 記録層 300 / 上部保護層 (誘電体) 400 / 反射層 500 の構成とし、その上を紫外線または熱硬化性の樹脂または樹脂シートによって被覆 (保護コート層 600) することが好ましい。

上記の構成は、通常基板を介して記録再生用光ビームを照射する方式に採用される。一方、基板上に、反射層、下部保護層、記録層及び上部保護層をこの順に設け、その上に通常 0.1 μ m ~ 0.1 mm 程度の保護コートを設ける構成を採用することも出来る。この場合は、通常、上部保護層側から記録再生用光ビームを照射する方式に採用される。

記録層、保護層および反射層は、通常、スパッタリング法などによって形成さ

れる。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で好ましい。

記録時の高温による変形を防止するため、記録層の少なくとも一方の面、好ましくは両面に保護層が設けられるのが通常である。また記録層で発生した熱をより有効ににがすため反射層を設けるのが通常である。即ち、好ましい層構成は、記録層の上下に保護層を設け、一方の保護層の記録層に対する反対側の面上に反射層を設ける。記録層と反射層との間の保護層は、記録層と反射層の相互拡散を防止し、記録層の変形を抑制しつつ、反射層へ効率的に熱を逃すという機能を持つ。

上記の層構成のうち、本発明においては、特に急冷構造と呼ばれる層構成が好ましい。急冷構造によれば、放熱を促進し、記録層再凝固時の冷却速度を高める層構成の採用により、制御不能なまでに過剰な再結晶化の問題を回避しつつ、高速結晶化による高消去比を実現することが出来る。このため、記録層と反射層との間の保護層の膜厚は、通常60 nm以下とされる。厚すぎると、保護層自体の熱膨張による変形が大きくなり、特に、繰り返し記録を行った際の信号劣化が著しくなることがある。一方、薄すぎると、記録層溶融時の変形等によって破壊され易く、また、放熱効果が大きすぎて記録に要するパワーが不必要に大きくなるので通常は5 nm以上である。

保護層の材料は一般的には透明性が高く高融点である金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の他、Ca、Mg、Li等のフッ化物及びこれらの混合物等の誘電体を用いることが出来る。好ましくは保護層は硫化物等の形でS原子を含有する。さらに好ましくはZnS、ZnO、TaS₂又は希土類硫化物を単独もしくは混合物として50～90 mol%含み、融点もしくは分解温度が1000℃以上の耐熱性化合物から成る複合誘電体が好ましい。より具体的には、La、Ce、Nd、Y等の希土類の硫化物を60～90 mol%含む複合誘電体が好ましい。ZnS、ZnO又は希土類硫化物の組成の範囲は70～90 mol%が好

ましい。

上記の化合物と混合されるべき融点もしくは分解点が1000℃以上の耐熱化合物材料としては、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Yb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pb等の酸化物、窒化物、炭化物の他、Ca、Mg、Li等のフッ化物が挙げられる。ZnOと混合されるべき材料としては、Y、La、Ce、Ndなどの希土類の硫化物または硫化物と酸化物の混合物が好ましい。これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、フッ化物は、必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。

繰り返し記録特性を考慮した場合、保護層の密度は、バルク状態の80%以上であることが機械的強度の面から好ましい(Thin Solid Films、第278巻(1996年)74～81ページ)。混合物誘電体薄膜を用いる場合には、バルク密度 ρ として次の式(1)の理論密度を用いる。

$$\rho = \sum m_i \rho_i \quad \dots (1)$$

(m_i : 各成分 i のモル濃度、 ρ_i : 単独のバルク密度)

反射層の材料としては、Al、Ag、Auを主成分とする合金が好ましい。特に好ましくはAl合金又はAg合金である。これらの金属は熱伝導率が高く、記録層から保護層を介して熱を奪い、記録層再凝固時の冷却速度を非晶質マーク形成に十分なだけ高めるのに有効である。また、反射光強度が高いために、上下の保護層および記録層と合わせた層構成において、光学的な多重干渉効果により、変調度を高めるにも有効である。放熱効果は、膜厚と熱電導率によって規定されるが、薄膜状態の熱電導率はバルク値よりも1～2桁小さい場合が多く、実測も困難であるが、測定の容易な面積抵抗率を放熱効果の指標とすることができる。面積抵抗率は、物質固有の体積抵抗率を膜厚で除した値である。

体積抵抗率は、熱電導率に略反比例すると考えられるので、これを膜厚で除した値は、熱電導率に膜厚を掛けた値に比例すると考えられ、反射層の放熱効果を直接把握することが出来る。本発明では、反射層の放熱効果をより一層確保する

ことが好ましく、従って、反射層の面積抵抗率を小さくするのが好ましい。その値は、通常 $0.1 \sim 0.6 \Omega/\square$ である。

反射層材料として好ましいAl合金としてはTa、Ti、Co、Cr、Si、Sc、Hf、Pd、Pt、Mg、Zr、Mo、Si、Mg及びMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の添加元素を0.2～2原子%含むAl合金が挙げられる。このような合金は、添加元素濃度に比例して体積抵抗率が増加し、また、耐ヒロック性が改善されることが知られている（日本金属学会誌、第59巻（1995）、P673～678や、J. Vac. Sci. Tech., A14（1996）、pp. 2728～2735等）。添加元素量が0.2原子%未満では、耐ヒロック性は不十分であることが多い。また、2原子%より多いと非晶質マーク形成に必要な高熱伝導率が得られないことがある。

経時安定性をより高めるためには、添加元素としてはTaが好ましい。特に、ZnSを含有する保護層と接する場合、Ta含有量が0.5～0.8原子%のAlTa合金は、耐食性、密着性、高熱伝導率の全てをバランス良く満足するので好ましい。また、Taを使用する場合、僅か0.5原子%の添加で純AlやAl-Mg-Si合金に比べて、成膜レートが30～40%アップするという製造上好ましい効果が得られる。

上記Al合金を反射層として用いる場合、好ましい膜厚は50～300nmである。膜厚が小さすぎる場合は純Alでも放熱効果は不十分であり、厚すぎる場合は、熱が水平方向より垂直方向に逃げるため、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、また、反応層そのものの熱容量が大きく、却って記録層の冷却速度が遅くなり、非晶質マークの形成が妨げられることがある。

反射層材料として好ましいAg合金としては、Ti、V、Ta、Nb、W、Co、Cr、Si、Ge、Sn、Sc、Hf、Pd、Rh、Au、Pt、Mg、Zr、Mo及びMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の添加元素を0.2～5原子%含むAg合金が挙げられる。経時安定性をより高めるため添加元素としては、Ti、Mg及びPdが好ましい。

上記のAg合金を反射層として用いる場合、好ましい膜厚は20～150nmである。膜厚が小さすぎる場合は純Agでも放熱効果は不十分であり、大きすぎる場合は、熱が水平方向より垂直方向に逃げるため、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、また、不必要に厚い膜は生産性を低下させる。

上記のAlへの添加元素およびAgへの添加元素は、その添加元素濃度に比例し、体積抵抗率が増加する。不純物の添加は、一般的に結晶粒径を小さくし、粒界の電子散乱を増加させて熱伝導率を低下させると考えられる。添加不純物量を調節することは、結晶粒径を大きくすることで材料本来の高熱伝導率を得るために有効である。

なお、反射層は通常スパッタ法や真空蒸着法で形成されるが、ターゲットや蒸着材料そのものの不純物量もさることながら、成膜時に混入する水分や酸素量も含めて全不純物量を2原子%以下とするのが好ましい。このためにプロセスチャンバの到達真空度は 1×10^{-3} Pa以下とすることが好ましい。

高い熱伝導率を得るためには、上記の様に、不純物量を少なくするのが好ましいが、一方で、AlやAgの純金属は耐食性や耐ヒロック性に劣る傾向があるため、両者のバランスを考慮して最適組成を決める。

さらなる高熱伝導と高信頼性をえるために反射層を多層化することも有効である。この場合、少なくとも1層を上記Al合金、Ag合金又はAu合金として実質的に放熱効果を司り、他の層によって、耐食性や保護層との密着性、耐ヒロック性を改善させるのが好ましい。この場合、上記少なくとも一層の膜厚は、反射層全体の50%以上とするのが好ましい。

金属中最も高熱伝導率および低体積抵抗率であるAgはSを含む保護層との相性が悪く、繰り返しオーバーライトした場合の劣化がやや速いという傾向があり、また、高温高湿の加速試験環境下で腐食を生じ易い傾向がある。そこで、好ましい多層反射層として、上記Agを用い、保護層との間に界面層としてAlを主成分とする層を設けることも有効である。Al合金としては、前述と同様のAl合金が挙げられる。

界面層が厚すぎると保護効果が不十分となることがあり、薄すぎると放熱効果が不十分になることがあるので、界面層は通常5～100nmとするのが好ましい。さらにAg合金とAl合金とで多層反射層とする場合、AgとAlは比較的相互拡散し易い組み合わせであるため、Al表面を酸化して界面酸化層を設けることが好ましい。界面酸化層が厚すぎると、それが熱抵抗となり、放熱性が損なわれることがあるので界面酸化層は、通常10nm以下、好ましくは5nm以下とする。

反射層の多層化は、高い体積抵抗率の材料と低い体積層抵抗率の材料とを組み合わせることで所望の膜厚で所望の面積抵抗率を得るためにも有効である。合金化によって体積抵抗率を調節する場合は、ターゲット製造コスト、ひいては媒体の原材料比を上昇させることがある。例えば純AlやAgの層と上記添加元素単体の層とを多層化して所望の体積抵抗率を得ることも有効である。それによって媒体コストを抑制できる場合がある。

本発明の媒体は、特に形状に限定されるわけではなく、長方形のカード状でも円盤状のディスク形状でもよい。記録再生のためには、記録用エネルギービーム、再生用光ビームを相対的に移動させる必要となるが、媒体の形状を円盤状とすれば、それを回転させて容易に相対移動可能である。この様にして、記録用ビームを移動させつつ、その強度を変調させて、一連の非晶質マーク列を形成することができる。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

射出成形によって、トラックピッチ1.6μm、溝幅0.5μm、溝深さ37nmのトラック用溝を形成した厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に、 $(ZnS)_{85}(SiO_2)_{15}$ から成る110nmの下部保護層、 $Ag_5In_5Sb_{61}Te_{29}$ から成る17nmの相変化型記録層、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ から成る46nmの上部保護層、 $Al_{99.5}Ta_{0.5}$ から成る220nmの反射層をスパッ

タ法により順次に形成し、さらに、その上に紫外線硬化樹脂から成る約 $4\ \mu\text{m}$ の保護層をスピコート法により形成した。その後、長径約 $70\ \mu\text{m}$ 、短径約 $1\ \mu\text{m}$ に集光した波長 $830\ \text{nm}$ の半導体レーザー光を照射し、線度 $2.5\ \text{m/s}$ で短軸方向に走査しながら記録層を結晶化（初期化）した。

記録再生評価には、バルステック社製DDU1000テスト（レーザー波長 $780\ \text{nm}$ 、 $\text{NA}=0.55$ ）を用い、線速 $2.4\ \text{m/s}$ において溝内に記録再生を行った。なお、使用したレーザービームの記録層面におけるスポット形状は、走査方向に $1.27\ \mu\text{m}$ 、その垂直方向に $1.23\ \mu\text{m}$ の楕円形状であった。最大の反射光強度で示すレベル0は消去（結晶状態）とし、そこから反射光強度が順に低いレベルに移行する様に記録レベルを変化させ、全部でレベル0～7まで8段階に多値レベルの変調を行った。

レベル0は消去パワー $P_e = 6.5\ \text{mW}$ のレーザービームを照射することによって結晶レベルとして得た。他のレベルは記録パワー $P_w = 13\ \text{mW}$ 、バイアスパワー $P_b = 0.8\ \text{mW}$ で図7（a）の様な照射パターンを変化させることによって得た。ここで、記録パワー $13\ \text{mW}$ のレーザーを照射するパルス幅を T_w 、バイアスパワー P_b のレーザーを照射する区間の幅を T_b として、 T_w 及び T_b を各レベルに応じて以下の表1の様に变化させた。なお、記録レベル区間の長さ T は $1\ \mu\text{s}$ （マーク長 $2.4\ \mu\text{m}$ ）で略一定とした。また、記録パルス区間及び遮断区間の数は T_w と T_b を一組にし、 $N(T_w + T_b)$ が略 $1\ \mu\text{s}$ となる様に、 $14 \sim 50$ 程度の範囲で N の数を調整した。

表 1

レベルNO.	Tw(ナノ秒)	Tb(ナノ秒)
0	—	—
1	1 0	1 0
2	2 5	1 5
3	2 0	1 5
4	1 5	1 5
5	2 0	2 0
6	2 5	2 5
7	3 5	3 5

図 1 2 は、上記の結果得られた再生波形である。

図 1 2 に示す様に、R c に相当するレベル 0 から R a に相当するレベル 7 まで 8 値の記録レベルが整然と観察された。しかも、この波形は 1 0 回オーバーライト後に得られたものである。

記録済の記録層を剥離して透過型電子顕微鏡で観察を行ったところ、非晶質マークが走査方向に対してとぎれることなく、一記録レベル区間 T に相当する約 2.4 μ m 毎の幅が変化していることが確認された。また、非晶質マークと多結晶領域とは整然と分離されており、非晶質と多結晶の混合状態でないことも確認された。

表 1 のパルス分割方法を維持しながら、記録パルスのパワー P w を変化させ同様の再生波形を観察した結果を図 1 3 ～ 1 6 に示す。1 3 mW (図 1 5) の場合に 8 レベルが明確に観察されたが、P w 1 1 mW (図 1 3)、P w 1 2 mW (図 1 4) 及び P w 1 4 mW (図 1 6) では R c 近傍もしくは R a 近傍で波形がひずんで隣接レベルとの区別が不明確になっていることが分かる。0 レベルに近いレベルほど再結晶化領域の割合が大きく、その結果ばらつきが大きくなっている。そこで、次に、レベル 1 及び 2 に対する記録パワーを P w₁、レベル 3 ～ 7 に対する記録パワーを P w₂ とし、また、レベル 0 における記録 (消去) パワーを P e とす

るとき、 $Pw_2/Pw_1 = 12/11$ 、 $Pe/Pw_2 = 0.5$ でそれぞれ一定として表1のパルス分割方法を適用し、記録パワーを変化させた。得られた再生波形を図17～21に示す。なお、図中表題で示されているように、図17～21をそれぞれの例で使用した記録用ビームの Pw_1 、 Pw_2 及び Pe は、 $Pw_2/Pw_1/Pe$ と表記すると、順に $11/10.1/5.5$ 、 $12/11/6$ 、 $13/11.9/6.5$ 、 $14/12.8/7$ 、 $15/13.8/7.5$ (単位mW)である。図13～16に示す場合に比べて Pw の変化に対してより広い範囲($Pw_2 = 12 \sim 14$ mW)で明確な8値レベルが維持されていることが分かる。

なお、実施例1で用いたいずれの値の Pw においても、それを媒体に直流的に照射した際は、溶融後の再結晶化によって元の未記録の結晶状態と略同じ反射光強度となった。ここで「略同じ」とは $\pm 30\%$ の範囲で一致することを示す。

実施例2

射出成形によって、トラックピッチ $0.74 \mu\text{m}$ 、溝幅 $0.3 \mu\text{m}$ 、溝深さ 35 nm のトラッキング用溝を形成した厚さ 0.6 mm のポリカーボネート樹脂基板上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ から成る 64 nm の下部保護層、 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{69}\text{Te}_{26}$ から成る 18 nm の相変化型記録層、 $(\text{ZnS})_{85}(\text{SiO}_2)_{15}$ から成る 20 nm の上部保護層、 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ から成る 200 nm の反射層をスパッタ法により順次に形成し、さらに、その上に紫外線硬化樹脂から成る約 $4 \mu\text{m}$ の保護層をスピコート法により形成した。同様の層構成の 0.6 mm 基板をもう1枚用意し、遅延硬化性の紫外線硬化型接着剤(ソニーケミカルSK7000)にて記録層面を内側にして貼り合せた。その後、長径約 $70 \mu\text{m}$ 、短径約 $1 \mu\text{m}$ に集光した波長約 830 nm の半導体レーザー光を照射し、線速 2.5 m/s で短軸方向に走査しながら両面の記録層を結晶化(初期化)した。

記録再生評価には、パルステック社製DDU1000テスト(波長 637 nm 、 $\text{NA} = 0.63$)を用い、線速 2.4 m/s において溝内に記録再生を行った。記録再生光ビームのスポット径は、走査方向、その直交方向(半径方向)共に $0.87 \mu\text{m}$ であった。レベル0は消去(結晶状態)とし、そこから反射光強度が順

に低いレベルに移行する様に記録レベルを変化させ、全部でレベル0～7レベルまで8段階に多値レベルの変調を行った。

レベル0は消去パワー $P_e = 6.0 \text{ mW}$ のレーザービームを照射することによって結晶レベルとして得た。他のレベルはレベル1、2、3、4に対する記録パワーを 9.7 mW 、レベル6、7に対する記録パワーを 13 mW とし、また、全ての場合において $P_b = 0.5 \text{ mW}$ として、表2のパルス分割方法を適用して図7(a)の様な照射パターンを変化させることによって得た。なお、記録レベル区間の長さ T は 400 ナノ秒 （マーク長 $0.96 \mu\text{m}$ ）で略一定とした。また、記録パルス区間及び遮断区間の数は、 T_w と T_b を一組にし、 $N(T_w + T_b)$ が略 400 ナノ秒 となる様に、 N の数を7～14程度の範囲で調整した。

表 2

レベルNO.	T_w (ナノ秒)	T_b (ナノ秒)
0	—	—
1	15	15
2	20	20
3	25	25
4	30	30
5	15	15
6	20	20
7	30	30

図22は、上記の結果得られた再生波形である。

図22に示す様に、 R_c に相当するレベル0から R_a に相当するレベル7まで8値の記録レベルが整然と観察された。しかも、この波形は10回オーバーライト後に得られたものである。

なお、実施例2で用いたいずれの P_w においても、それを媒体に直流的に照射した際は、溶融後の再結晶化によって元の未記録の結晶状態と略同じ反射光強度

となった。

ここで、「略同じ」とは±30%の範囲で一致することを示す。

実施例 3

本実施例では、本記録媒体および記録方法が記録層の溶融再凝固時の再結晶化を積極的に利用し、非晶質マーク形成時の再凝固過程における再結晶化過程と非晶質化過程の競合により非晶質マークの面積を制御していることを明らかにする。

射出成形によってトラックピッチ $1.6\mu\text{m}$ 、溝幅約 $0.5\mu\text{m}$ 、溝深さ 37nm のトラッキング用溝を形成した厚さ 1.2mm のポリカーボネート樹脂基板上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ から成る 92nm の下部保護層、 $\text{In}_8\text{Ge}_5\text{Sb}_{64}\text{Te}_{23}$ から成る 19nm の相変化型記録層、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ から成る 35nm の上部保護層、 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ から成る 250nm の反射層をスパッタ法により順次に形成し、さらにその上に紫外線硬化樹脂から成る厚さ約 $4\mu\text{m}$ の保護層をスピンコート法により形成した。その後、長径約 $70\mu\text{m}$ 、短径約 $1\mu\text{m}$ に集光した波長 830nm の半導体レーザー光約 700mW を約 3nm/s で移動させながら基板を介して照射し、記録層を結晶化（初期化）した。初期結晶化状態の反射光強度は、別途下記のテストで溶解再結晶化させたときの反射光強度と殆ど同じであった。實際上、記録層を一旦溶融させた後、再凝固時に再結晶化させて初期化を行っている。反射層の面積抵抗率は $0.5\Omega/\square$ であった。抵抗率の測定は、ダイアインストルメント社製ロレスターMPを用いた。その測定方法はJIS K7194に対応している。

記録再生評価には、パルステック社製DDU1000テスト（波長 780nm 、 $\text{NA}=0.55$ ）を用い、線速 4.8m/s において記録再生を行った。上記光源は波長約 780nm のレーザーを $\text{NA}=0.55$ のレンズで集束し、基板を介して、記録層面に照射するものである。その集束ビームのスポット形状は、溝方向が $1.27\mu\text{m}$ 、溝直交方向（半径方向）が $1.23\mu\text{m}$ である。

上記媒体に直流的に記録パワー P_w を照射した。ここでは、ディスクの半径 $30\sim 50\text{mm}$ の半径位置において、連続的に形成された溝上に集束光ビームが照

射される様にトラッキングサーボをかけながら、ディスクが一回転する間 P_w を一定して、線速度 4.8 m/s で集束光ビームを相対的に移動させた。上記ビーム径からみれば、ほとんど無限長の間、 P_w が連続的に照射されていることになる。このうち、1個所だけ、記録パワーを遮断して、 $P_b = 8 \text{ mW}$ のパワーに時間 T_b だけ低下させた。 P_b は十分に小さく、記録層は固相での結晶化温度より十分低い温度にしか昇温されない。また、再生光のパワーは P_b と同じ 0.8 mW とした。

図27～32、図33～38及び図41～46に、照射パターン及び反射光強度の変動を示した。横軸は時間軸である。縦軸下段は照射レーザーパワーを P_w から P_b に切り替えるタイミング信号を表し、上段は再生光反射光強度に比例した出力電圧となっている。タイミング信号レベルが低いときは P_b 、高いときは P_w を照射している。ここで、記録パワー／バイアスパワーの照射と再生光による再生は同時に行っているわけではないが、再生波形はバイアスパワー P_b の照射位置と同期はとっている。従って、パワー P_b の光ビームを時間 T_b だけ照射したことによって生じた記録層の変化は、再生光による反射光強度変化として、同期が取れた状態で検出されている。

図27～32に、ある位置において $P_w \rightarrow P_b$ に瞬時に低下させて以後は P_b なるパワーで直流的に照射した場合の照射パターンと反射光強度を示す。また、 $T_b = 200 \text{ nsec}$ で一定として P_w を変化させた場合の照射パターンと反射光強度を図33～38に示す。ここで、 $P_w \rightarrow P_b$ の切り替えに要する時間、すなわち、レーザー光パワーの立ち上がり時間は概ね2ナノ秒程度より短く、殆ど瞬時に完了しているとみなせる。図27～32及び図33～38は、それぞれ順に $P_w = 7, 8, 10, 12, 14, 16 \text{ mW}$ に対応している。何れの場合も、 P_w が 8 mW 以上の場合だけ、非晶質化による反射光強度の低下が見られ、少なくとも 8 mW 以上では、記録層が溶融していると考えられる。

また、図27～32において P_w が 8 mW 以上の場合にだけ、 $P_w \rightarrow P_b$ とした付近にのみ反射光強度低下が生じている。ここで、この反射光強度低下の前後

においては、図27～32の場合も図33～38の場合も、反射光強度は略等しいレベルを維持している。特に、Pbなるパワーのビームを直流的に照射している図27～32の場合、Pbなるパワーのビームのみを照射した部分は、記録層になんら変化が生じておらず、初期結晶状態を保っていると考えられる。

Pw直流照射でもPb直流照射でも同じ反射光強度が得られていることから、Pw直流照射の場合には、溶融した記録層が再凝固時に全部再結晶化され、少なくとも光学的には識別されてない様な程度に、初期結晶状態と同じ結晶状態に戻っていることを示している。この再結晶化の様子を図39及び図40に模式的に示す。図39はPwからPbへと低下させたままにした場合である。Pwのパワーのビームが直流的に照射されていても、ある一瞬に溶融している面積形状は、略照射ビームの径の程度であり、その形状は一定のままビームに付随してビーム走査方向に図中左から右へ移動していると考えられる。Pwを直流的に照射した領域では、初期結晶化領域1の一部が溶融されてから凝固する際に一旦形成された溶融領域はそのまますべて再結晶化し、再結晶化領域2となる。一方、PwからPbへと瞬時に切り替えた点近傍においては、記録層の冷却速度が一時的に大きくなって、非晶質形成のための臨界冷却速度を越えるために非晶質化されて非晶質マーク3が形成される。Pbなるパワーのビームが直流的に照射されている部分5では、記録層の溶融自体が起きないので、初期結晶領域1のままである。なお、図39では、再結晶化領域と初期結晶化領域を異なる模様で区別したが、両結晶状態は、反射光強度が略同じである限り、実質的に区別されない。

一方、図40には、Pwを時間TbだけPbとし、以後は再びPwに戻した場合の様子を模式的に示す。この場合には、非晶質マーク後端が図39の場合より、比較的短くなる傾向がある。それはTbの後に再び照射されるPwの余熱効果で、Tbによる冷却速度増大が抑制されているためと考えられる。非晶質マークに続く部分は、この場合には再結晶化領域2になっている点で図39の場合と異なっている。即ち、図40で「現在の溶融領域6」はビーム走査に伴い図中右方向に移動していくが、図39の場合同様、凝固の際、自己再結晶化によって全て結晶

化されて再結晶化領域2となる。

図4 1～4 6には、 $P_w = 12 \text{ mW}$ 、 $P_b = 0.8 \text{ mW}$ で一定として、 T_b を変化させた場合の照射パターンと反射光強度を示す。図4 1～4 6は、それぞれ順に $T_b = 10$ 、 30 、 50 、 100 、 200 、 400 ナノ秒に対応している。 T_b が略5ナノ秒以上の時、溶融領域後端部の記録層の冷却速度は臨界冷却速度非晶質マークが形成された。 T_b が増加するにつれ溶融領域自体の面積が大きくなり、その結果非晶質マークが大きくなって（反射光強度低下が顕著になる）いるが、 T_b が200ナノ秒以上では略一定となっていることが分かる。これより、 T_b が約200ナノ秒以下の範囲では、 $P_w \rightarrow P_b$ と変化する直前の溶融領域の一部のみが非晶質化され、かつ、その面積はオフパワー P_b 及び区間 T_b で決まる冷却速度で支配されていることが分かる。 T_b が約200ナノ秒以上になると、オフパルスによる温度変化制御の影響が及ぶ範囲が限られているために、たとえ冷却速度が増大していたとしても、非晶質マーク後端の再結晶化領域の形状は一定になると考えられる。

いずれにせよ、非晶質マークの面積はオフパルス区間 T_b における冷却速度によって記録層自体の有する「自己再結晶化」を一部制限して、再結晶化領域を制限するメカニズムによって支配されていること、一旦形成された固化した非晶質マークを、後続の記録パルスで別途消去しているのではないことが分かる。

なお、図2 7～3 2、図3 3～3 8及び図4 1～4 6における反射光強度低下領域は、透過電子顕微鏡観察において、記録再生ビーム走査方向における長さが $0.01 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ の非晶質マークであることを確認した。いずれの場合にも、マーク後端は矢羽型に近い形状をしていた。また、TEMによれば、一個オフパルス P_b を設けることによって、連続的な領域をしめる1個の非晶質マークが形成されることが観察された。このことは、再凝固時の再結晶化が溶融領域周辺部の結晶領域を核として結晶成長して進んでいることを示している。これは、溶融領域内部や一旦固化した非晶質マーク内部からの核生成、核成長によって結晶化度を制御する多値記録方式とは、根本的に異なるところである。

さらに、上記同様の媒体を用い、 P_w 及び P_b の2値の変調により「自己再結晶化」を利用した多値記録を試みた。この際、 P_b の照射時間 T_b の変化により反射光強度レベルを多段階に制御し、一方、 P_b のパワーのビームの照射区間の間隔の変化により、孤立ピーク間の変調も行なった。

上記の記録再生光ビームの走査速度 4.8 m/s 、記録レベル区間 T の時間的長さを 1000 ナノ秒、空間的長さを $4.8\text{ }\mu\text{m}$ とした。一對の P_w と P_b の記録用ビームの照射パターンは、図47の下段のように記録パルス区間と遮断区間とを設け、 P_w を 12 mW で一定、 P_b は 0.8 mW とするパターンとした。

1つの記録パルス区間としての遮断区間との合計時間 T_t は $T_t = 125$ ナノ秒で一定とし、 $8T_t$ にて一つの記録レベル区間とした。 T_t における P_w 照射時間の割合、つまりデューティー比のみを変化させて反射光強度レベルを変化させた。得られた反射光強度の変化を図47の上段に示す。

図48に、上記のデューティー比制御により8値の多値記録を行った例を示す。一記録レベル区間は、8個の P_w と P_b の組から形成された、8個の孤立した非晶質マークを含み、これらの反射光強度の平均値（再生光ビームの光学的空間分解能のなまりを利用した平均化）により、一記録レベルの間は略一定の反射光強度を維持できている。

個々の記録レベルを形成するに用いたデューティー比は、図48中に、時間 T_t に対する、 P_w 照射区間の割合（％）として示している。 P_w 、 P_b の2段階の記録パワーレベルを交互に照射し、そのデューティー比を制御するだけで、整然とした8値多値記録が実現できたことが分かる。また、95％以上のデューティー比で略完全に初期結晶レベルに戻っていることが分かる。また、最小の反射光強度となる時のデューティー比は44％、最大の反射光強度となる時のデューティー比は96％であって、50％以上のデューティー比範囲で反射光強度の変化が得られていることも分かる。

図49には、上記8値レベルをもとに、一記録レベル区間の長さを T_t の個数で変化させた場合の再生波形を示す。図中に各レベルを形成するために用いたデ

ューティー比(%)と、 T_{it} の個数(%)の後で掛け算で示した数字)を示した。すなわち、 $64\% \times 16$ は、 P_w をデューティー64%で照射した区間 T_{it} を16個連続させて形成したことを示す。なお、本実施例において、繰り返し1000回のオーバーライトを行ったが、各反射光強度は初期状態を維持していた。

実施例 4

射出成形によって、トラックピッチ $0.74\mu\text{m}$ 、溝幅約 $0.3\mu\text{m}$ 、溝深さ 30nm のトラッキング用溝を形成した厚さ 0.6mm のポリカーボネート樹脂基板上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ から成る 68nm の下部保護層、 $\text{In}_3\text{Ge}_5\text{Sb}_{69}\text{Te}_{23}$ から成る 18nm の相変化型記録層、 $(\text{ZnS})_{85}(\text{SiO}_2)_{15}$ から成る 20nm の上部保護層、 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ から成る 250nm の反射層を、スパッタ法により順次に形成し、さらに、その上に紫外線硬化樹脂から成る約 $4\mu\text{m}$ の保護層厚さをスピンコート法により形成した。同様の層構成の厚さ 0.6mm 基板をもう1枚用意し、ホットメルト型接着剤にて記録層面を内側にして貼り合せた。その後、長径約 $70\mu\text{m}$ 、短径約 $1\mu\text{m}$ に集光した波長約 830nm の半導体レーザー光を、線速 $3\sim 4\text{m/s}$ で走査しながら記録層面に照射して、両面の記録層を結晶化(初期化)した。

記録再生評価には、パルステック社製DDU1000テスト(波長約 660nm 、 $\text{NA}=0.6$)を用い、線速 3.5m/s において溝内に記録再生を行った。再生光パワー P_r は 0.7mW とした。記録再生ビームのスポット径は、走査方向で $0.97\mu\text{m}$ 、それに直交する方向で $0.94\mu\text{m}$ である。

図50に、記録パワー P_w を 12mW 、バイアスパワー P_b を 0.7mW として、 P_w を直流的に照射し、ある瞬間に P_b に切り替えた場合の反射光強度(上段)と、照射パターン(下段)を示す。パワーを変化させた直後のみ、反射光強度が低下し、非晶質マークが形成されていることが分かる。また、 P_w のパワーを継続している間では、溶融後初期結晶状態と同じ反射光強度に回復しており、「自己再結晶化」する能力の高い媒体であることが分かる。

この媒体に、下記の照射パターンで記録を行なった。即ち、 $P_w 13\text{mW}$ と P

b 0. 7 mWの2つのパワーを用い、P wのパワーで照射する記録パルス区間とP bのパワーで照射する遮断区間との割合を変化させて反射光強度を制御した。なお、記録パルス区間と遮断区間と合わせて $T_o = 110$ ナノ秒としてこれを記録レベル区間とした(長さ $0.385 \mu\text{m}$)。図52は得られた反射率を示す図である。13段階の反射光レベルが得られていることが分かる。なお、各レベルは T_o を8回繰り返して記録しているので、記録レベル区間の長さ $8 T_o = 880$ ナノ秒とみなすことも出来る。すなわち、記録レベル区間が $3.08 \mu\text{m}$ で、その形成に8対の記録パルスとオフパルスの組み合わせを用いたともみなせる。

各レベルを達成するために用いた記録パルス区間のデューティー比は図52中各レベルごとに記録されているが、具体的には最低の記録レベルL1から最高の記録レベルL13まで、それぞれの記録レベルを達成するためのデューティーは反射光強度の低いほうから、L1は27.3%、L2は36.4%、L3は45.5%、L4は50.0%、L5は54.5%、L6は59.1%、L7は63.6%、L8は68.2%、L9は72.7%、L10は77.3%、L11は81.9%、L12は86.4%、L13は90.9%である。この場合、TEMでは、それぞれの非晶質マークは図39に示すような矢羽形状をしており、それぞれの非晶質マークの大多数は結晶領域に囲まれて孤立していることが確認された。ただし、より大きな非晶質マークにおいては、その後端の一部が隣接する記録レベル区間の非晶質マークとつながっていた。

一方、図51に、上記の例において $T_o = 110$ ナノ秒ごとに、前記デューティー比を変化させて記録レベルを変化させた場合の反射率の変化を示す。左から順にL1-L5、L5-L8、L9-L11と示された部分はそれぞれ、L1とL5、L5とL8、L9とL11の2レベル間で交互に T_o ごとに記録レベルを遷移させていることに対応する。同図の右半分で、L4、L5、L6...L10と示された部分は $8 T_o$ ごとに遷移させた例であり、L4から順にL10迄遷移している。 $8 T_o$ ごとに形成された記録レベルは、前後のレベルとの光学的な干渉により平均的なレベルとして再生されている。一方、 110 ns ごとに変化させ

た場合は、個々のレベルが変化していることは確認できるが、その反射光強度は再生光ビームの光学的分解能の関係で、必ずしも、8 T o ごとに变化させた場合と一致しない。この様に、長さが再生光ビームの径より小さな記録レベル区間は、再生光波形がなまっているために、前述のアメリカ特許 5, 8 1 8, 8 0 6 号明細書に記された様な、光学的な伝達関数 (modulation transfer function) の逆関数を考慮した電子回路又はソフトウェアによるフィルターを用意し、生波形をこのフィルターを介して再生すれば、図 5 2 の各反射光強度 $L_1 \sim L_{13}$ に帰属させ復元することが出来る。

なお、本実施例において、変調度 (この場合、 $(R_c - R_a) / R_c \times 100$) は 50 % 以上であった。

産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、多値記録方式に相変化媒体を利用した新規な原理に基づく多値記録・再生方法および相変化型多値記録用媒体が提供される。この多値記録再生方法によれば、非晶質マークが安定であり、また多段階の記録レベル間の光学特性差を大きくできさらには、非晶質マークの境界が明瞭であるためより小さいマークを形成できる。

請 求 の 範 囲

1. エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体に対して記録用エネルギービームを照射して、局所的に前記記録層を溶融せしめ、凝固時の冷却により非晶質マークを形成することにより、情報の記録を行う記録再生方法において、主として前記凝固時における再結晶化過程と非晶質化過程との競合により非晶質マークの大きさを制御し、再生用光ビームの照射領域からの反射光強度が、その領域内にある結晶領域と非晶質領域との光学特性の差及びそれらの面積に応じて3以上の多段階の記録レベルに制御されていることを特徴とする多値記録再生方法。

2. 非晶質マークが形成されている領域に記録用エネルギービームを照射して記録層を溶融することによって該非晶質マークを消去し、凝固時に新たに非晶質領域と再結晶領域を形成することにより、非晶質マークの重ね書きを行う請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 記録用エネルギービーム及び再生用光ビームとして、記録層面におけるスポット径が $2\mu\text{m}$ 以下である光ビームを用いる請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 記録及び再生用光ビームが楕円形状であり、かつその記録層面におけるスポット形状が、その長軸をビーム走査方向に対して略垂直な方向とする楕円ビームである請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 記録媒体に対して記録用エネルギービームを相対的に走査せしめて走査方向に沿って溶融領域を形成して非晶質マークを形成するに際し、走査方向に対する非晶質マークの幅を変化させることによってその大きさを制御するとともに上記非晶質マークの幅が、多段階の記録レベルの何れにおいても再生用エネルギービームの走査方向に対する幅より小さくなされている請求の範囲第1項～第4項の何れかに記載の方法。

6. 記録媒体に対して記録用エネルギービームを相対的に走査せしめて走査方向に沿って溶融領域を形成して非晶質マークを形成するに際し、走査方向

に対する非晶質マークの長さを変化させることによってその大きさを制御するとともに、上記非晶質マークの長さが、多段階の記録レベルの何れにおいても再生用エネルギービームの走査方向に対する長さより小さくなされている請求の範囲第1項～第5項の何れかに記載の方法。

7. 一つの記録レベル区間から他の記録レベル区間に遷移する際に、結晶状態に相当する記録レベル区間を必ず経る請求の範囲第1項～第6項の何れかに記載の方法。

8. 各非晶質マークは結晶領域に囲まれて孤立しており、各孤立した非晶質マークに対応した反射光強度のピーク間隔を基準長さ T で一定とする請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 孤立した尖頭波形のピーク間隔が基準長さ T の整数倍であり、ピーク間隔 $L T$ (L は n 種類の整数) と m 段階の記録レベルの2種類の可変値により多値記録を行う請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 記録レベル区間を、 n 種類の長さを有する台形状の波形を有し、該台形状の区間の長さ及び該台形状の区間の間の長さの少なくとも一方が変調されている請求の範囲第7項に記載の方法。

11. 一つの記録レベル区間から他のレベル区間へ遷移するときに基準となる記録レベルを経由することなく連続的に遷移する請求の範囲第1項～第6項の何れかに記載の方法。

12. 1つの記録レベル区間の記録用エネルギービーム照射時間の一部又は全部を、1つ以上の記録パルス区間と1つ以上の遮断区間とに分離すると共に、該記録レベル区間内における記録用エネルギービームのパワーを、記録パルス区間においては、記録層を溶融するに足るパワー P_w とし、遮断区間においては、 P_w よりも小さい0を含むパワー P_b とし、且つ、該照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させることによって非晶質マークの大きさを制御する請求の範囲第1項～第11項の何れかに記載の方法。

13. 遮断区間において照射する記録用エネルギービームのパワー P_b は、

$0 \leq P_b \leq 0.2 P_w$ を満足する請求の範囲第 12 項に記載の方法。

14. P_b 及び P_w の大きさを変化させることによって、照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させる請求の範囲第 12 項又は第 13 項に記載の方法。

15. 記録パルス区間及び／又は遮断区間の長さを変化させることによって、照射時間内の記録用エネルギービームの照射パターンを変化させる請求の範囲第 12 項～第 14 項の何れかに記載の方法。

16. 再生用光ビームの径 r_b を記録区間の空間的長さ T_s 以上とする請求の範囲第 1 項～第 15 項の何れかに記載の方法。

17. 1 つの記録レベル区間を形成するための記録用エネルギービーム照射時間の一部又は全部を、1 つの記録パルス区間とその前及び／又は後に付随する遮断区間とに分離すると共に、該記録レベル区間内における記録用エネルギービームのパワーを、記録パルス区間においては、記録層を溶融するに足るパワー P_w とし、遮断区間においては、 P_w よりも小さい 0 を含むパワー P_b とし、且つ、 P_w 、 P_b 、記録パルス区間の長さ、及び／又は遮断区間の長さを変化させることによって非晶質マークの大きさを制御する請求の範囲第 16 項に記載の方法。

18. 記録レベル区間の長さが基準長さ T で一定であり、非晶質マークの大きさの制御を、記録パルス区間の記録レベル区間に対するデューティー比を変化させることによって行う請求の範囲第 17 項に記載の方法。

19. 記録レベルの数が 4 以上である請求の範囲第 1 項～第 18 項の何れかに記載の方法。

20. 最も強い反射光強度 R_c と最も弱い反射光強度 R_a とを包含する反射光強度範囲を m 個 ($m > 1$) の区間に分割し、最大の反射光強度を有する区間は最も強い反射光強度 R_c を包含し、最小の反射光強度を有する区間は最も弱い反射光強度 R_a を包含するように m 個の区間を設定し、得られた反射光強度が上記 m 個の区間のどれに属するかを以て、どの記録レベルに相当するかを判定する

請求の範囲第1項～第19項の何れかに記載の方法。

21. m個の区間が、互いに等しい反射光強度範囲の幅の範囲を有する請求の範囲第20項に記載の方法。

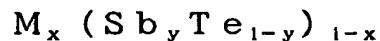
22. m個の区間の反射光強度の幅がR_cに近いほど広がっている請求の範囲第20項に記載の方法。

23. エネルギービームの照射によって結晶状態と非晶質状態との間で相変化を生じる記録層を有する情報記録用媒体であって、該記録層における溶融状態からの再結晶化が、結晶領域からの結晶成長によって実質的に進行することを特徴とする多値記録用媒体。

24. 記録層が、Sbを含む合金組成を有する請求の範囲第23項に記載の媒体。

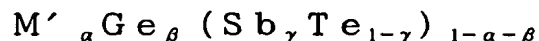
25. 共晶点よりもSbを過剰に含むSbTe合金組成を有する請求の範囲第24項に記載の媒体。

26. 記録層が次の組成を含む請求の範囲第24項に記載の媒体。



(ただし、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y$ 、 $M = In, Ga, Zn, Ge, Sn, Si, Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Pb, Bi, Cr, Co, O, S, N, Se, Ta, Nb, V, Zr, Hf$ 及び希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

27. 記録層が次の組成を含む請求の範囲第26項に記載の媒体。



(ただし、 M' は In および／または Ga 、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.15$ 、 $0.65 \leq \gamma \leq 0.85$)

28. 記録層の上下に保護層を設け、一方の保護層の記録層に対する反対側の面に反射層を設けてなる請求の範囲第23項～第27項の何れかに記載の媒体。

29. 記録層の膜厚が1nm以上30nm以下、記録層と反射層の間に設けた誘電体保護層の膜厚が60nm以下であり、反射層がAl、Ag又はAuを主

成分とする合金である請求の範囲第 28 項の何れかに記載の媒体。

30. 反射層の面積抵抗率が $0.1 \sim 0.6 \Omega/\square$ である請求の範囲第 28 項又は第 29 項に記載の媒体。

31. 使用するデューティー比の変化に対して、反射光強度が略直線的な変化を示す請求の範囲第 18 項の方法に用いる請求の範囲第 23 項～第 30 項の何れかに記載の媒体。

32. デューティー比が 95% 以上の場合には、非晶質マークが生成しない請求の範囲第 18 項の方法に用いる請求の範囲第 23 項～第 31 項の何れかに記載の媒体。

33. 最も小さい反射光強度 R_a が得られるデューティー比を D_a (%)、最も大きい反射光強度 R_c が得られるデューティー比を D_c (%) とするとき、 $D_c - D_a \geq 50\%$ である請求の範囲第 31 項又は第 32 項に記載の媒体。

図1

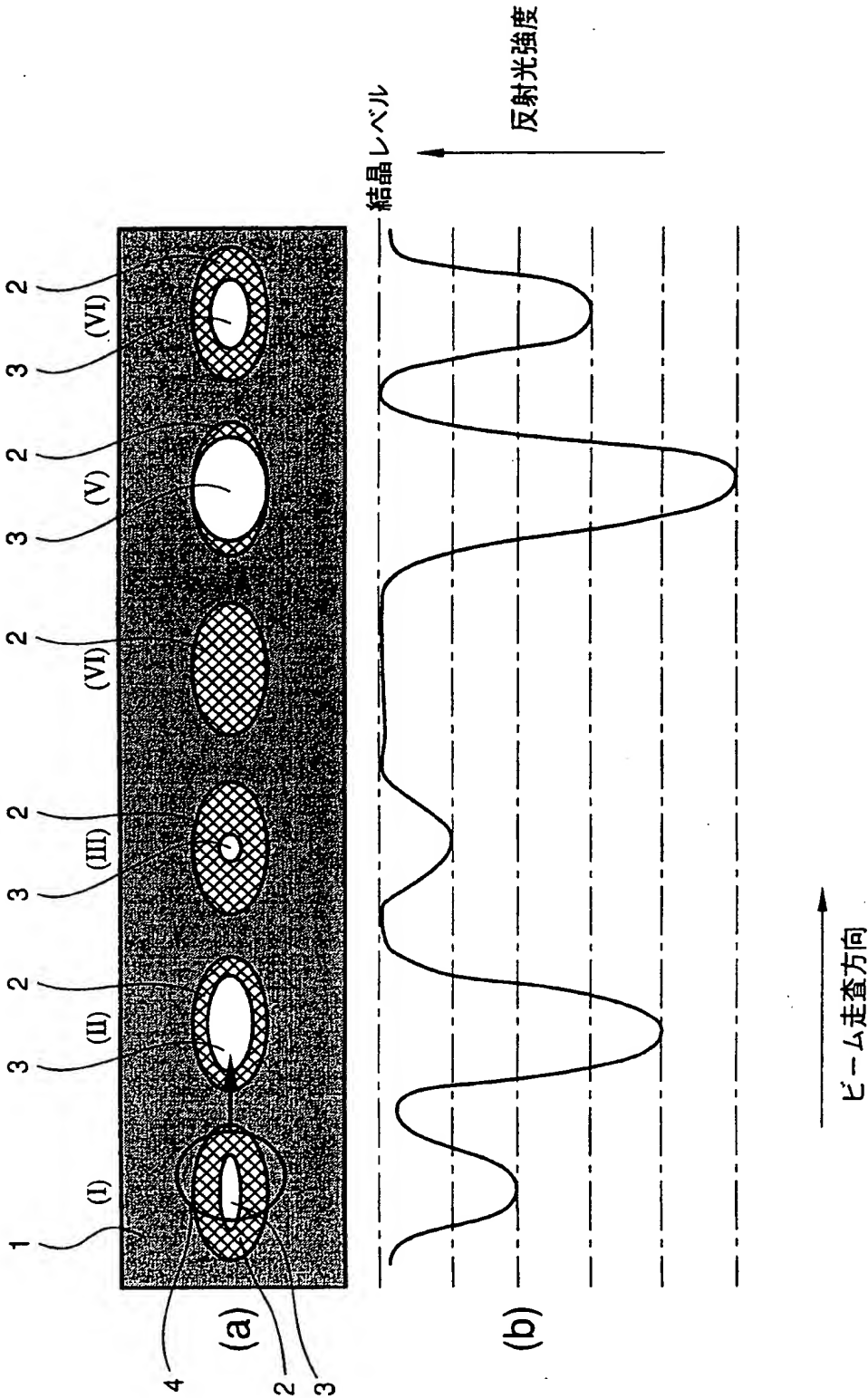


図2

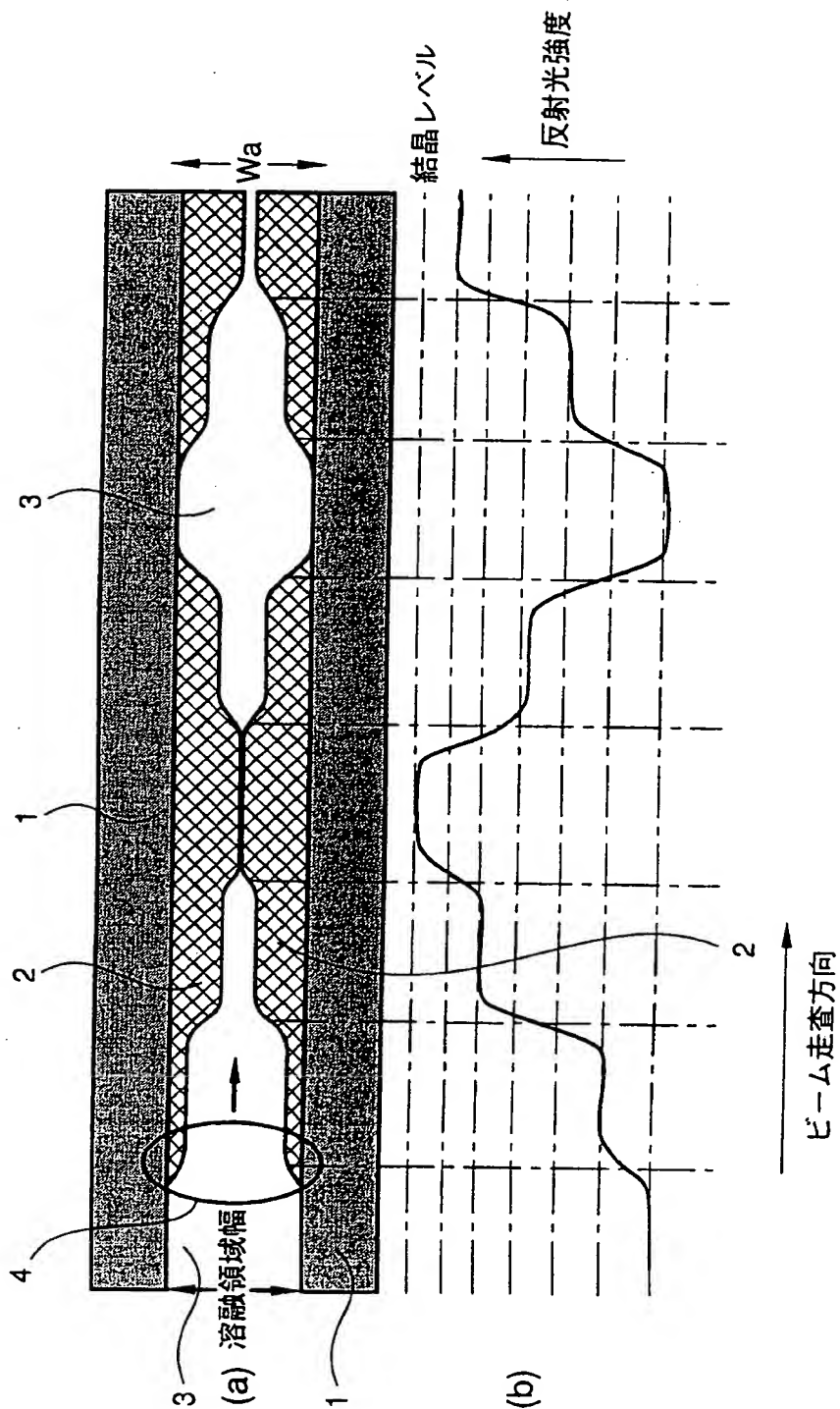


図 3

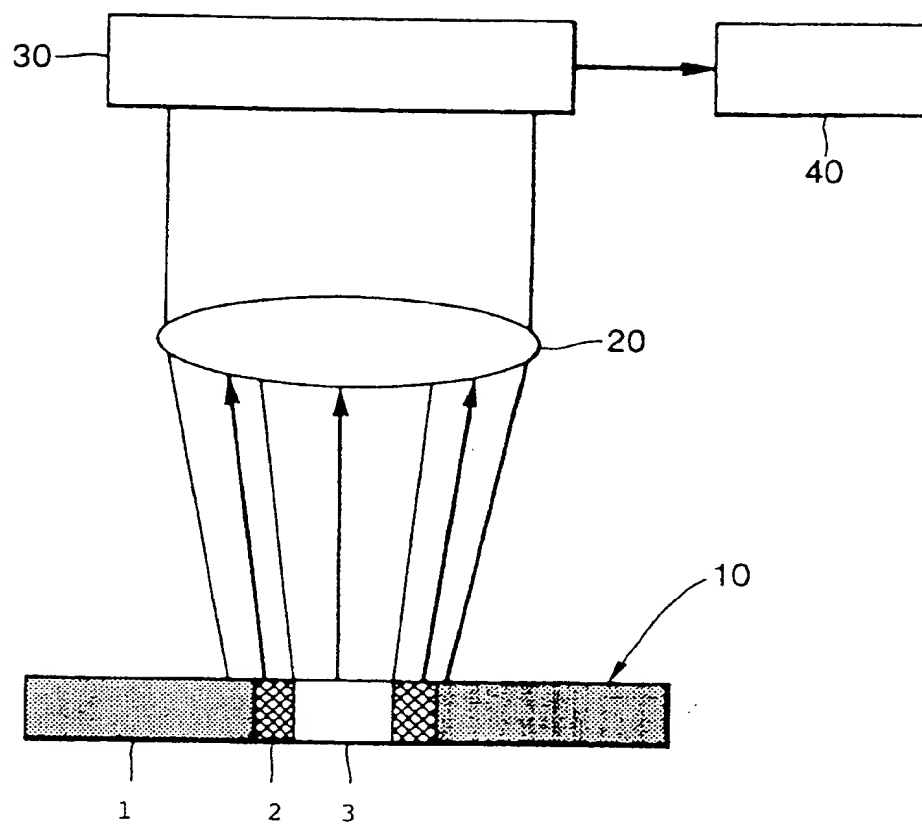


図 4

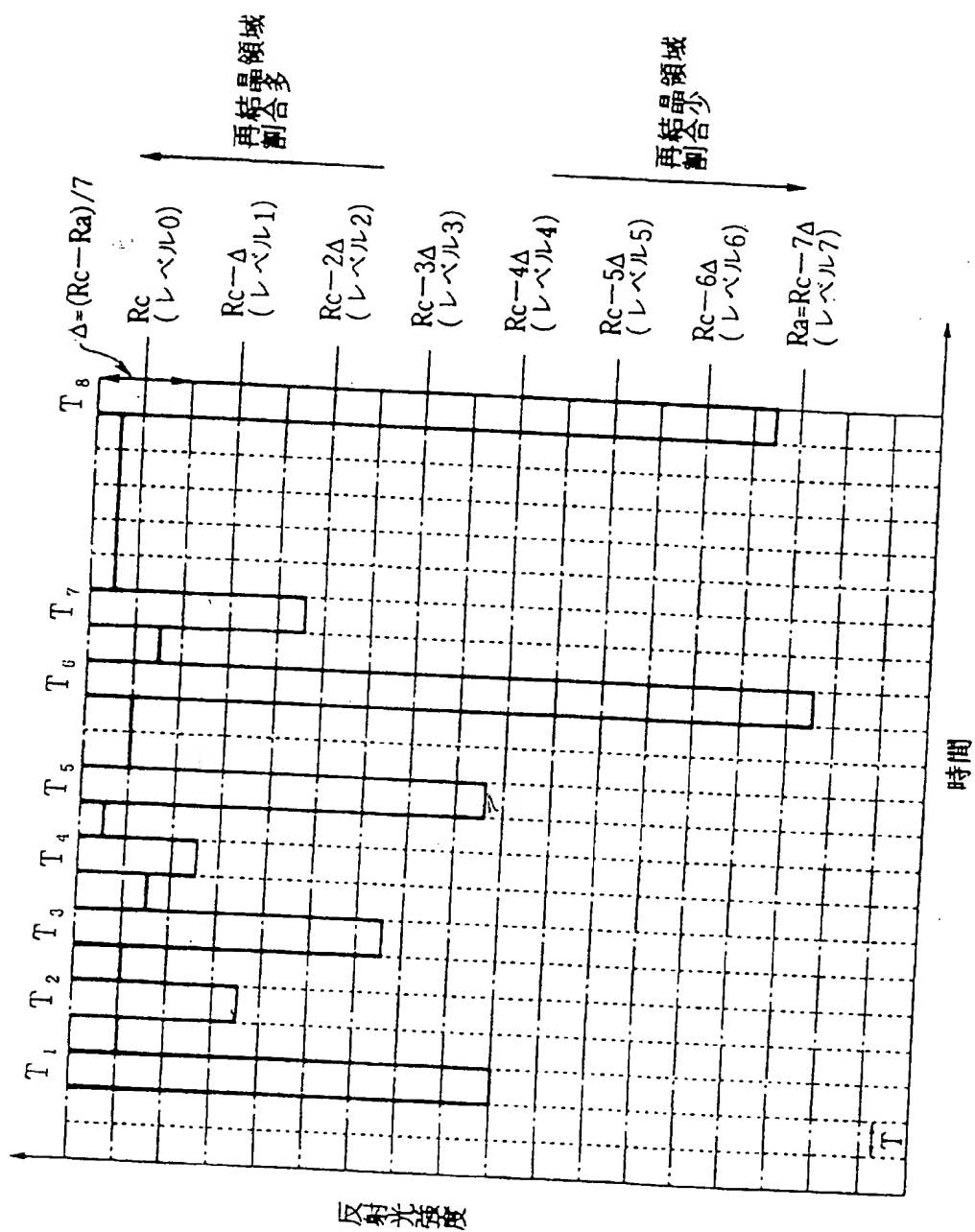


図 5

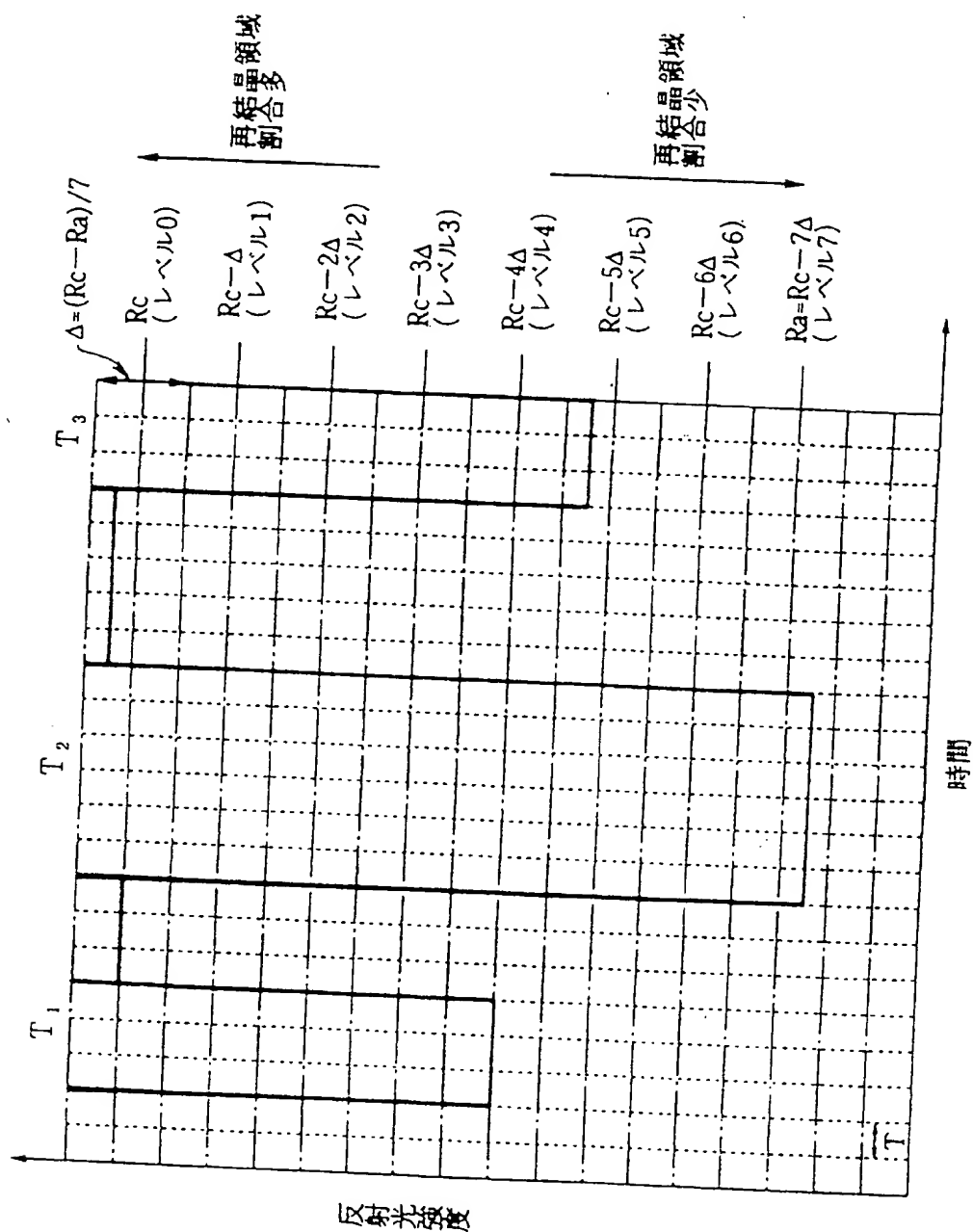


図 6

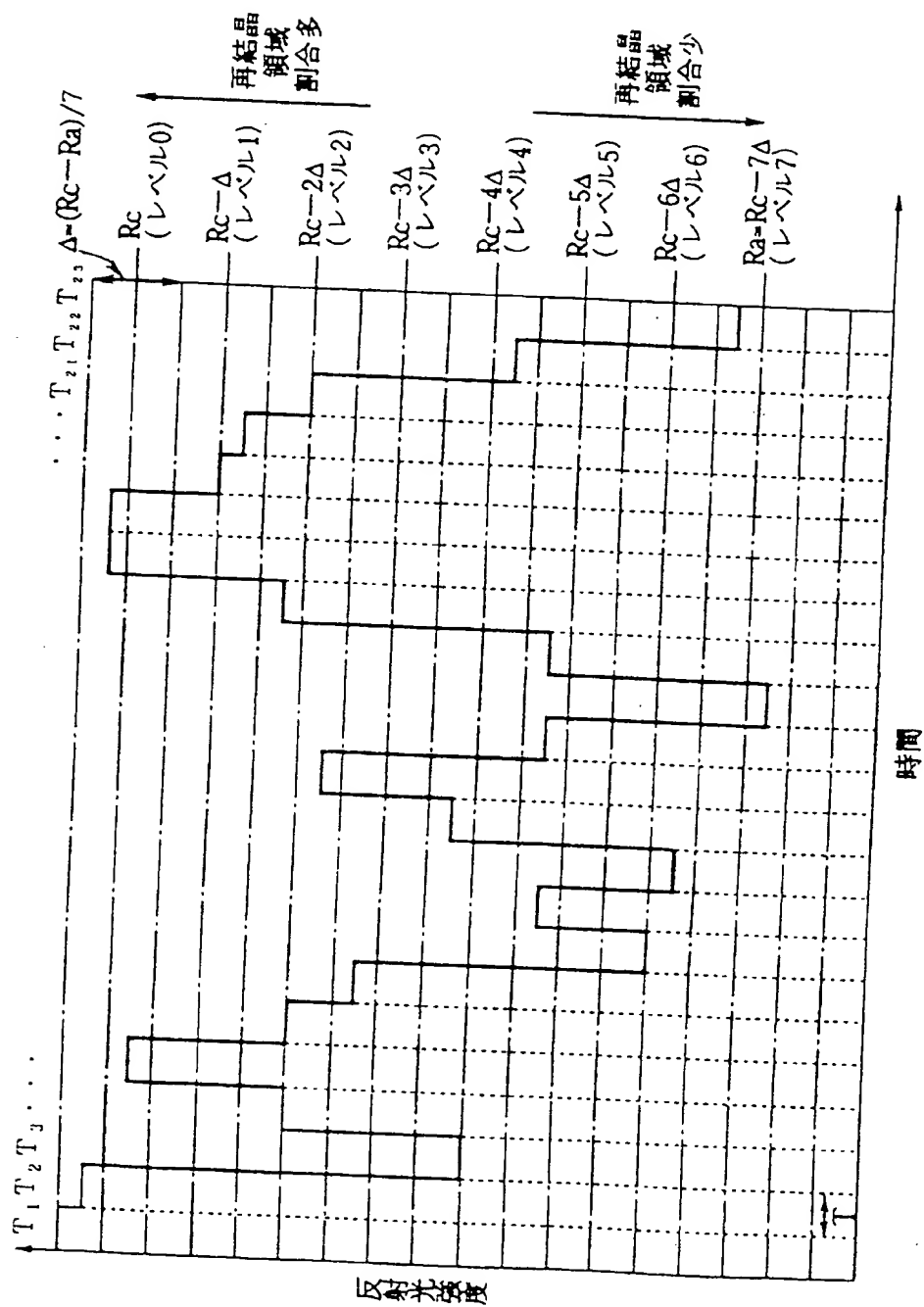


図 7

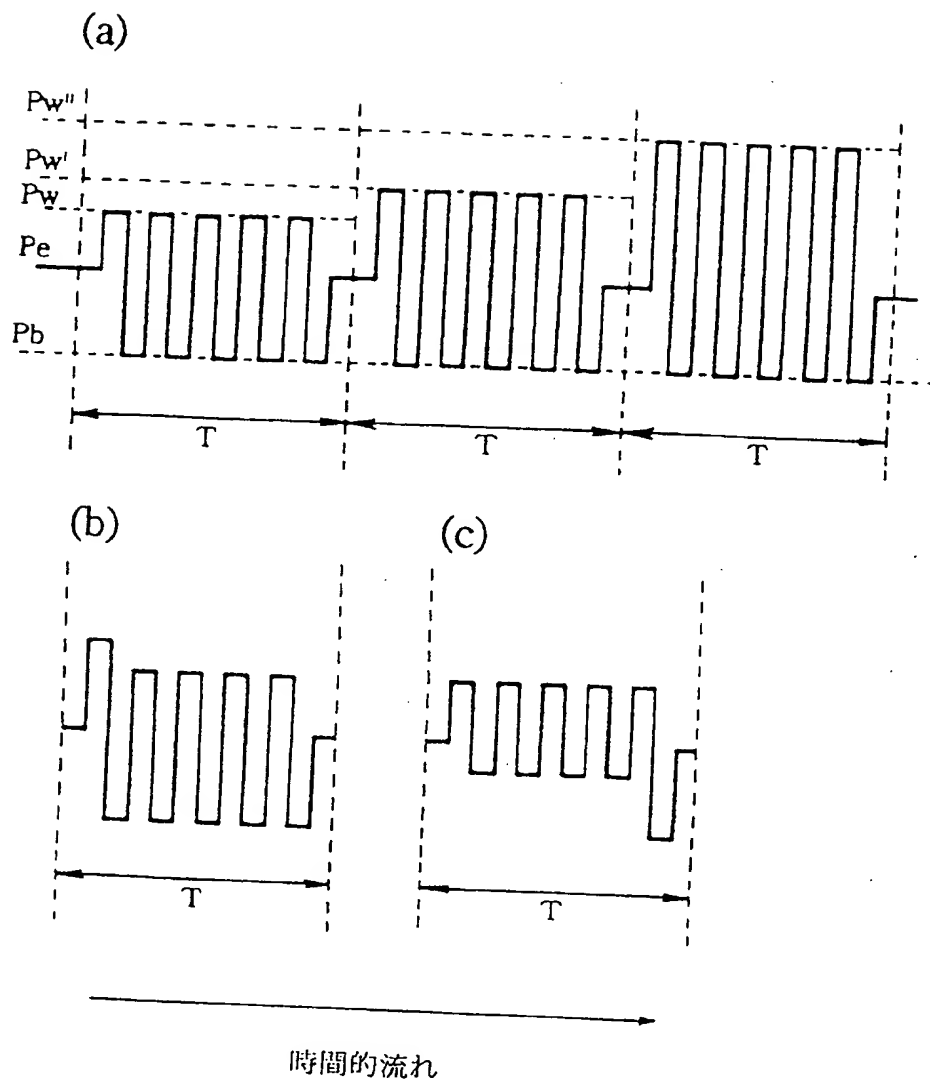


図 8

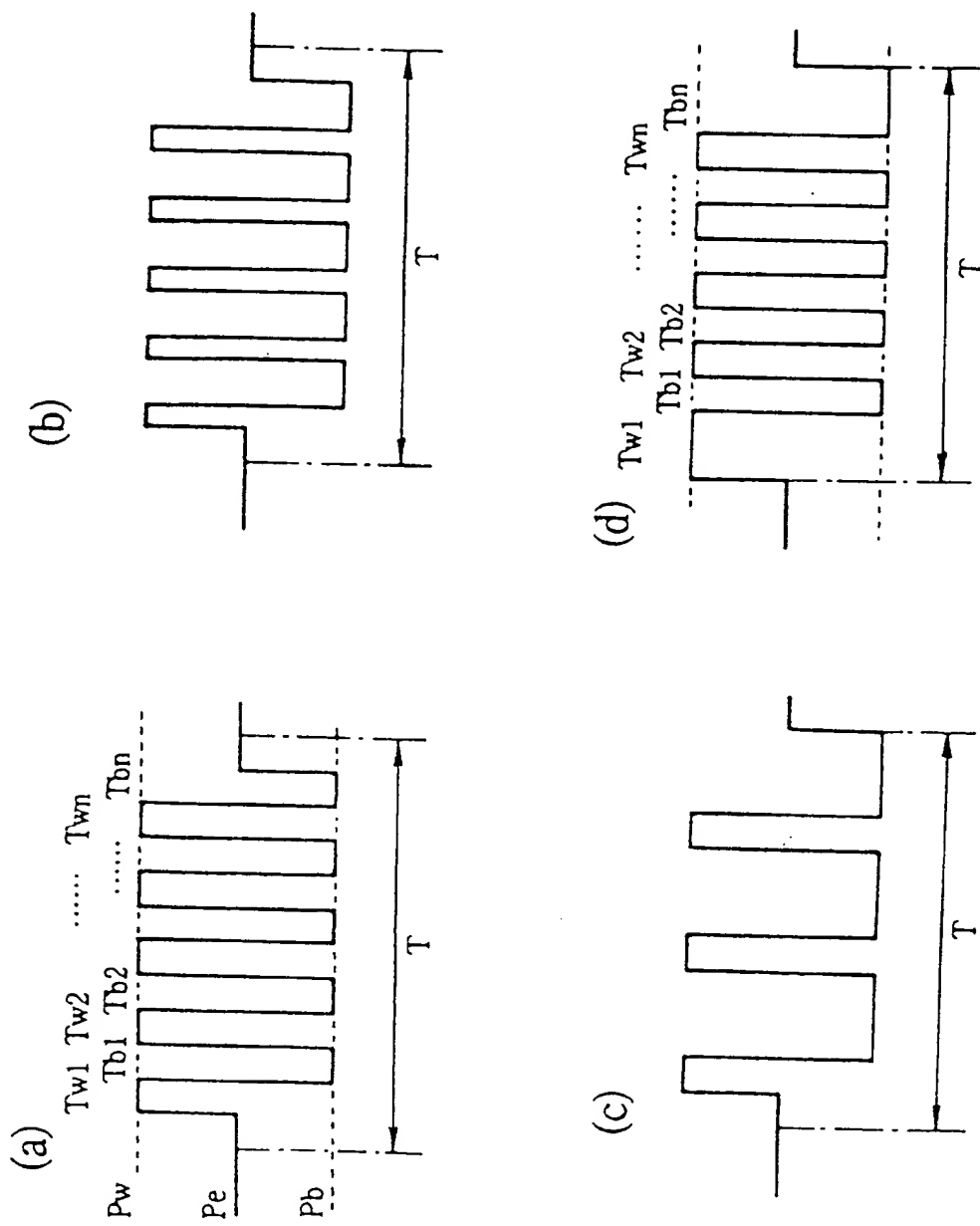


図 9

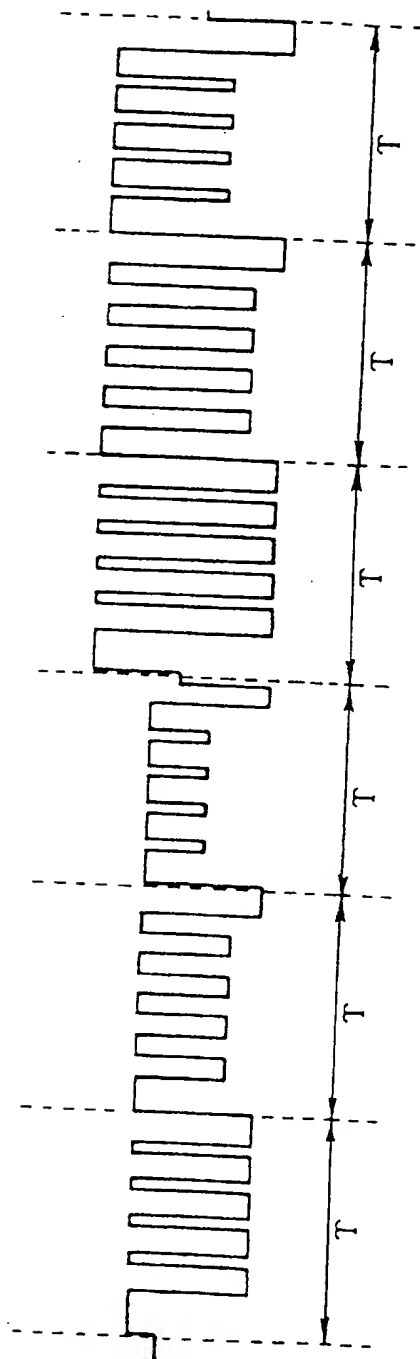


図 10

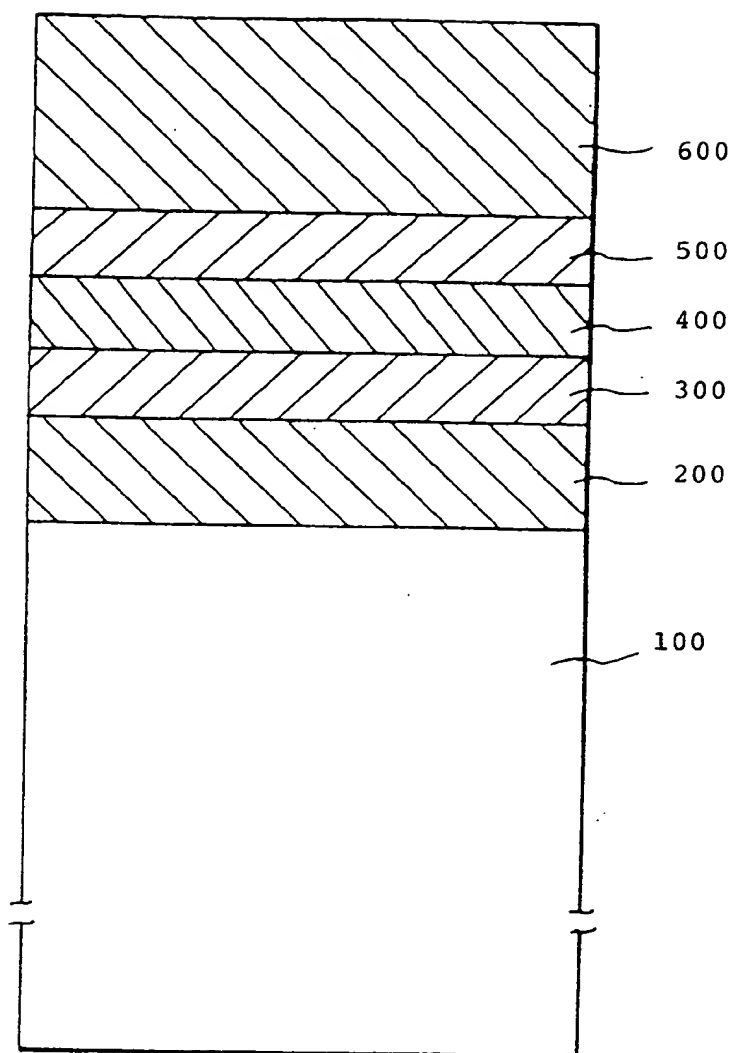


図11

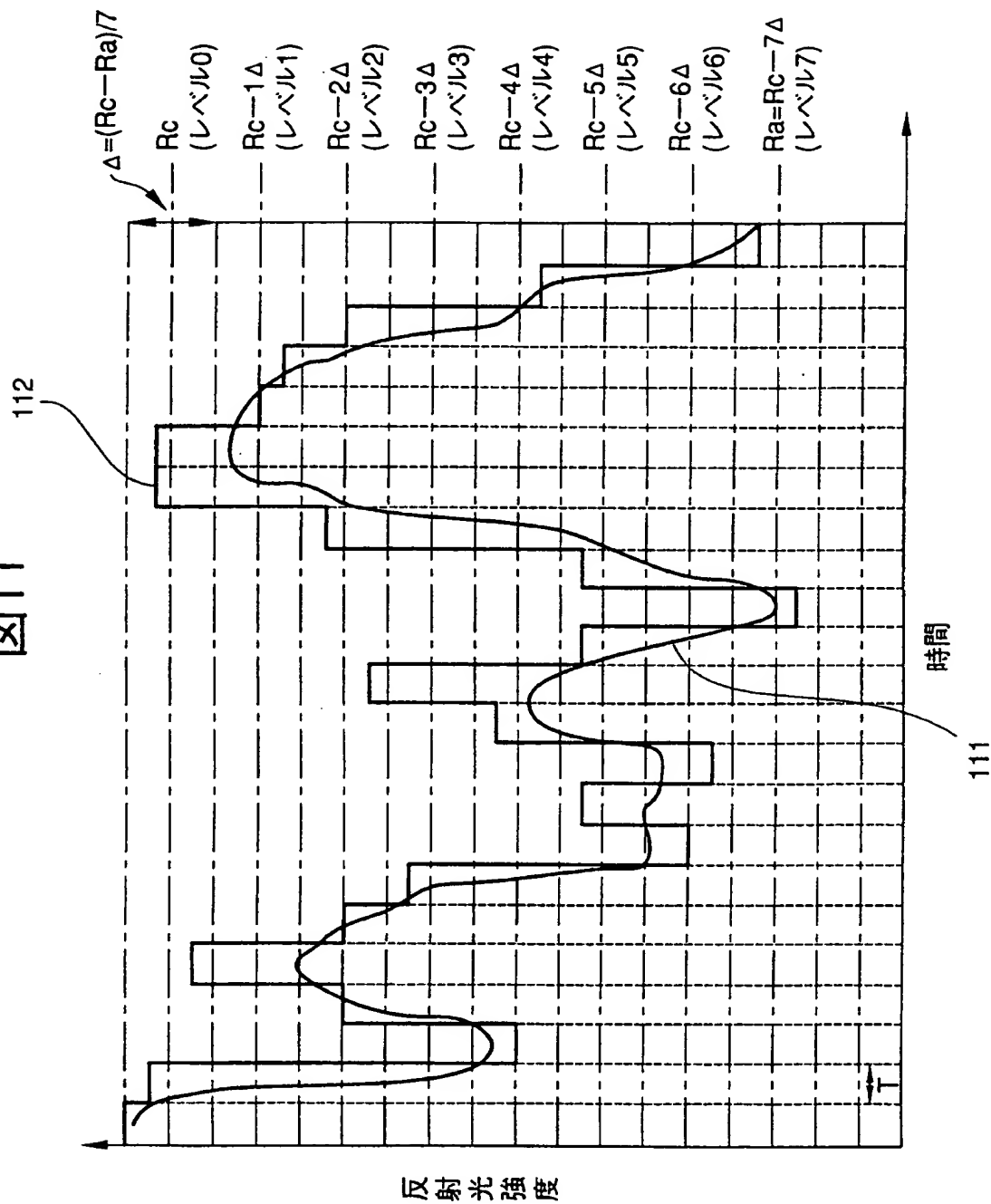


図 12

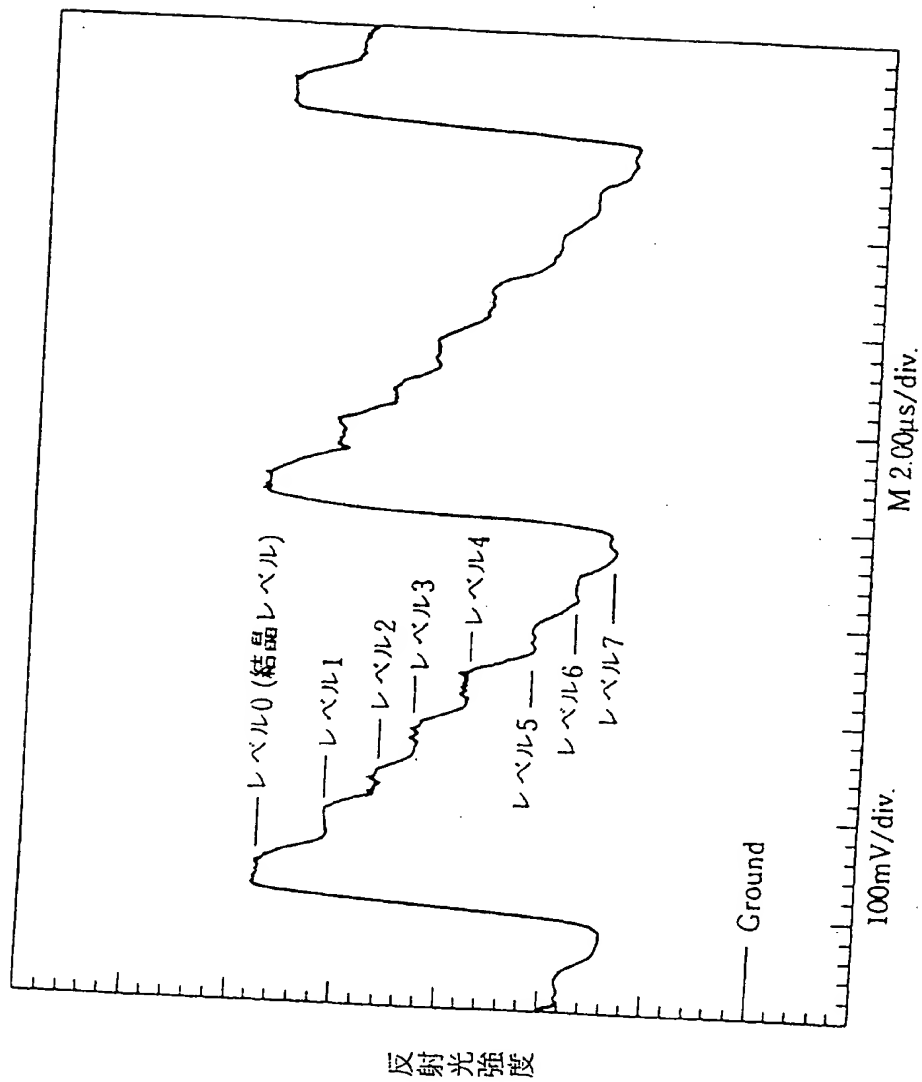


図 13

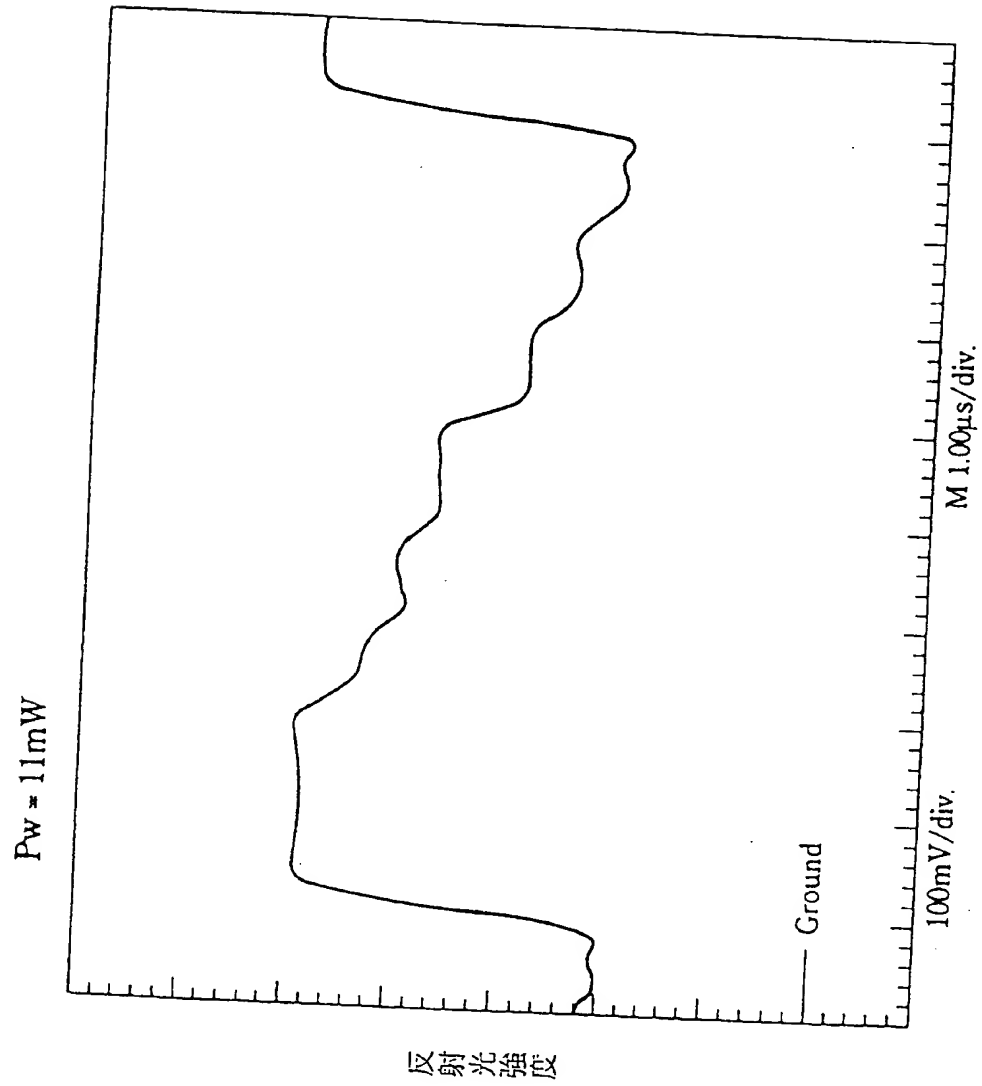


図 14

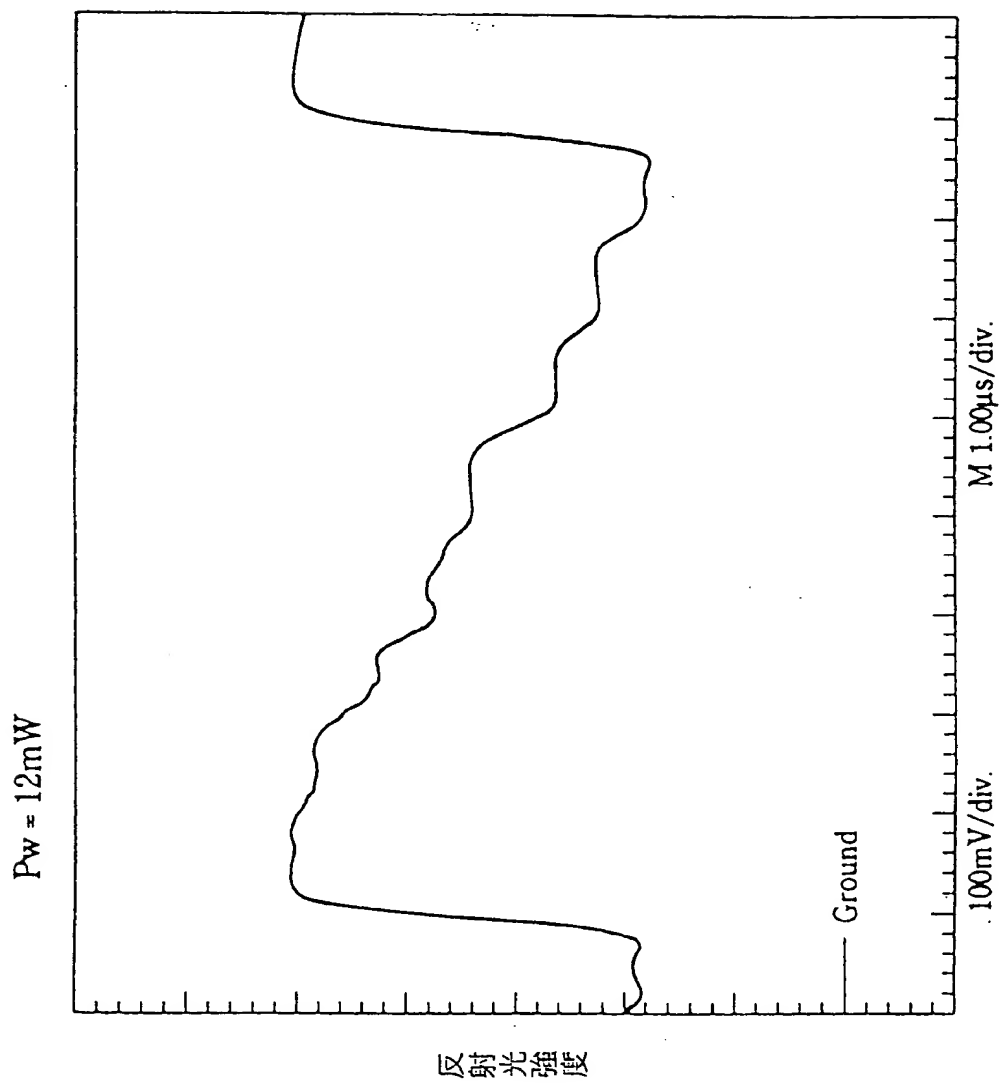


図 15

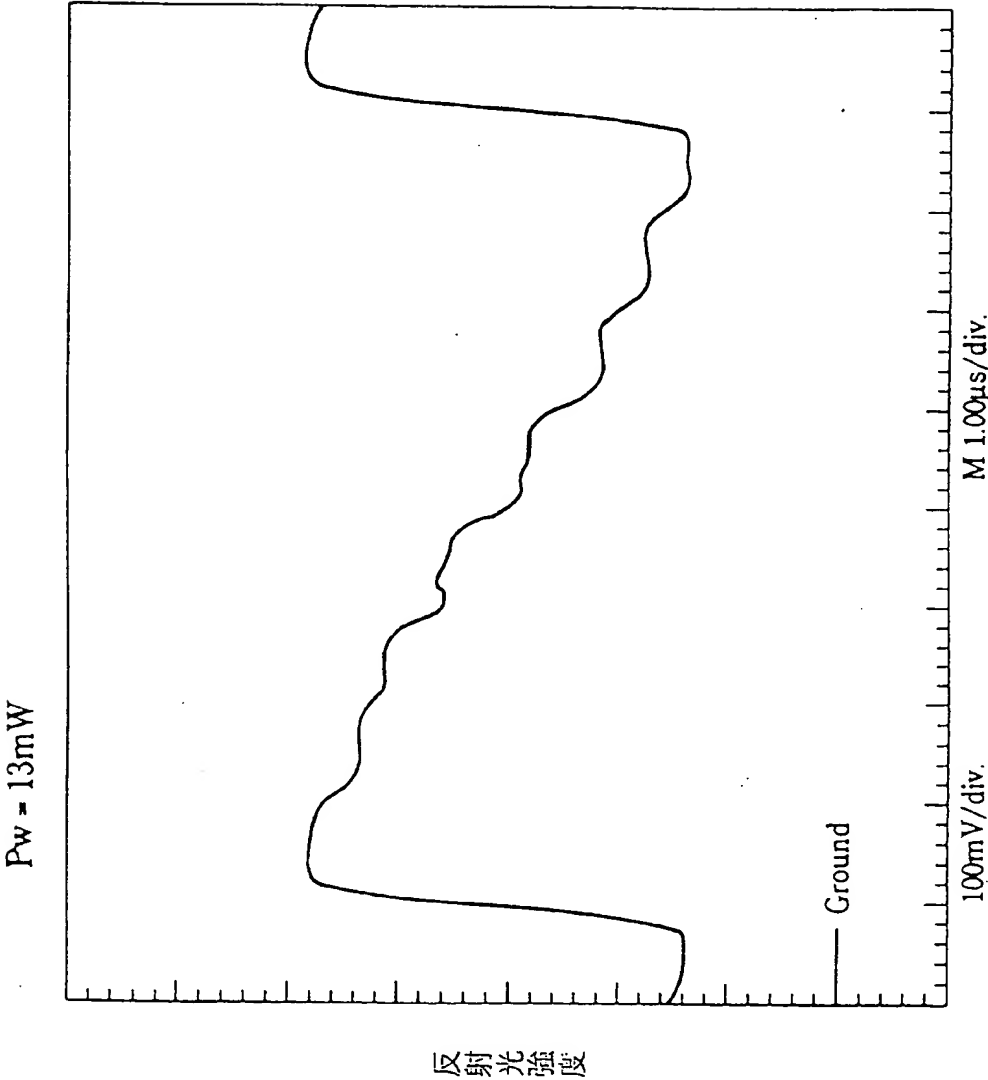


図 16

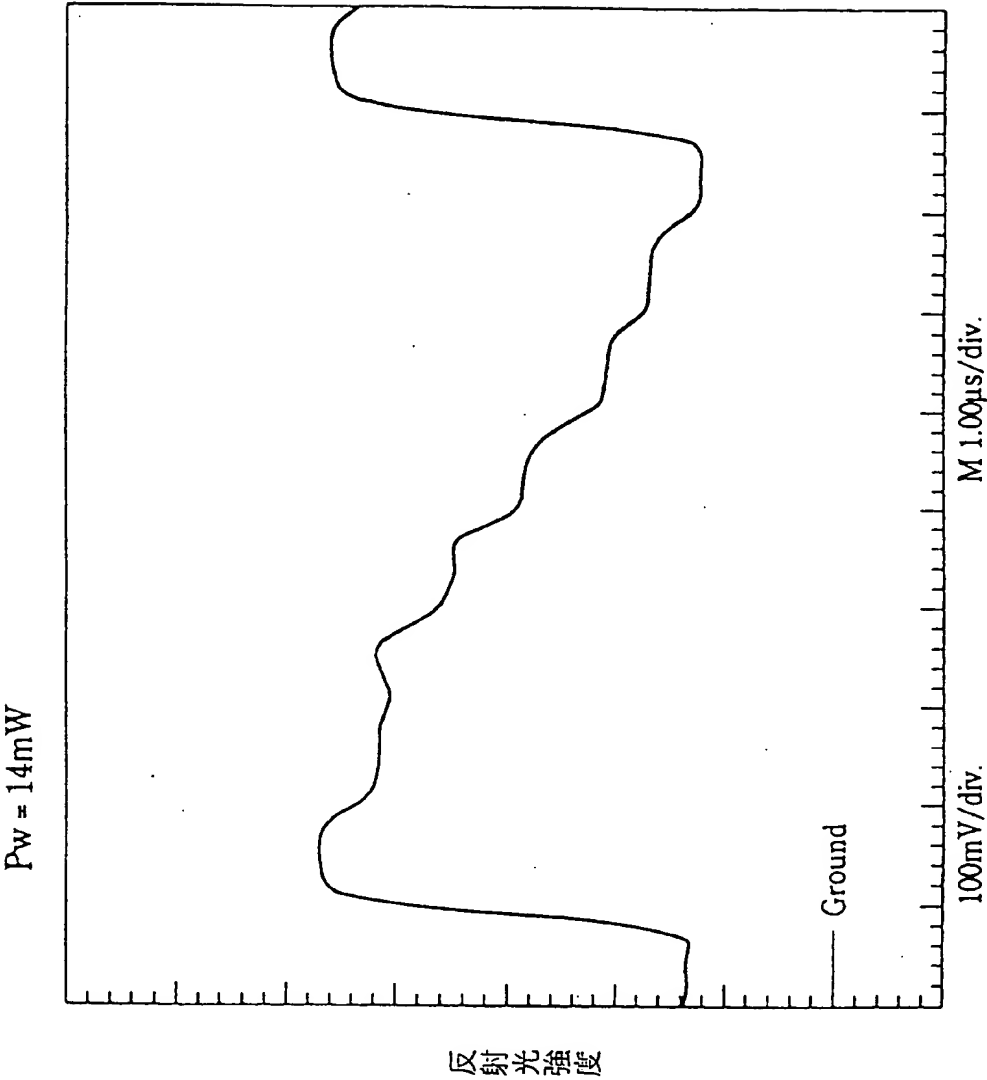


図 17

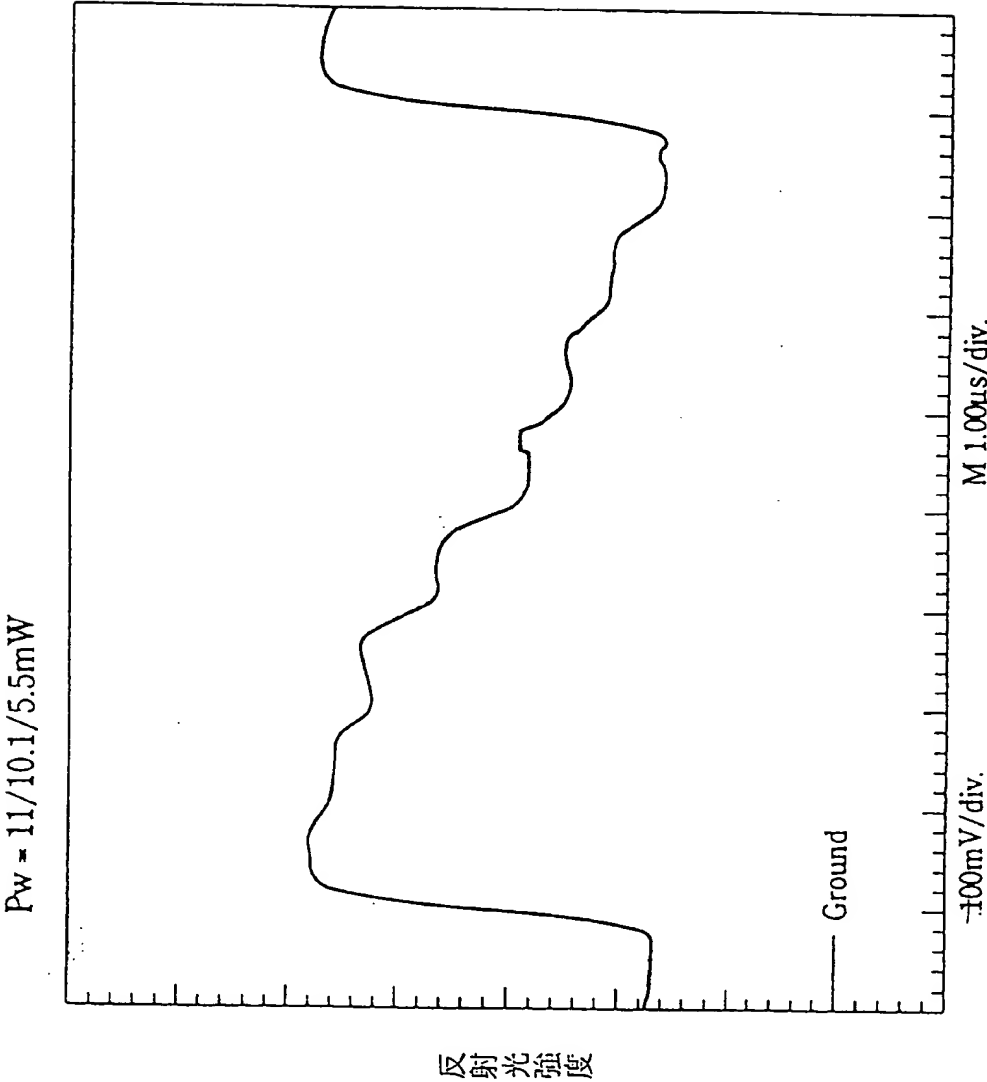


図 18

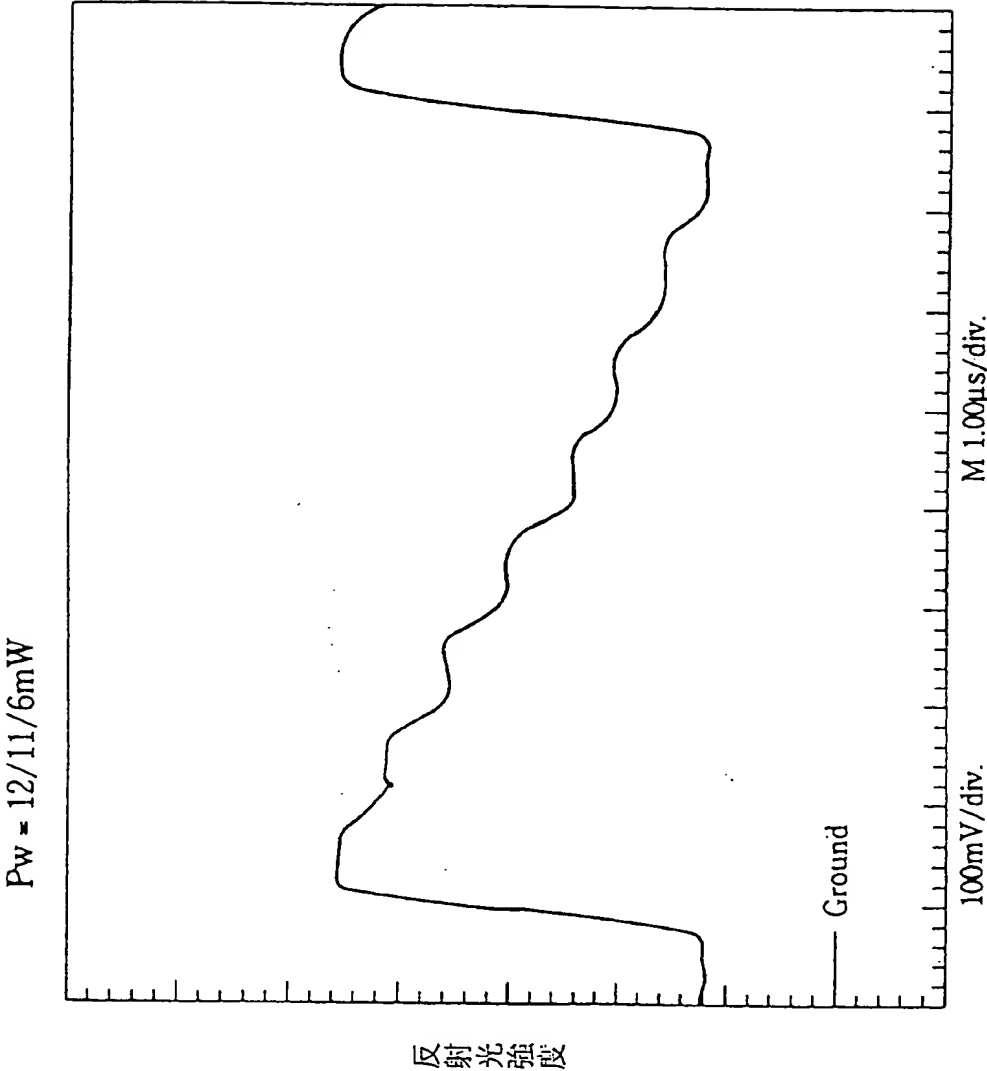
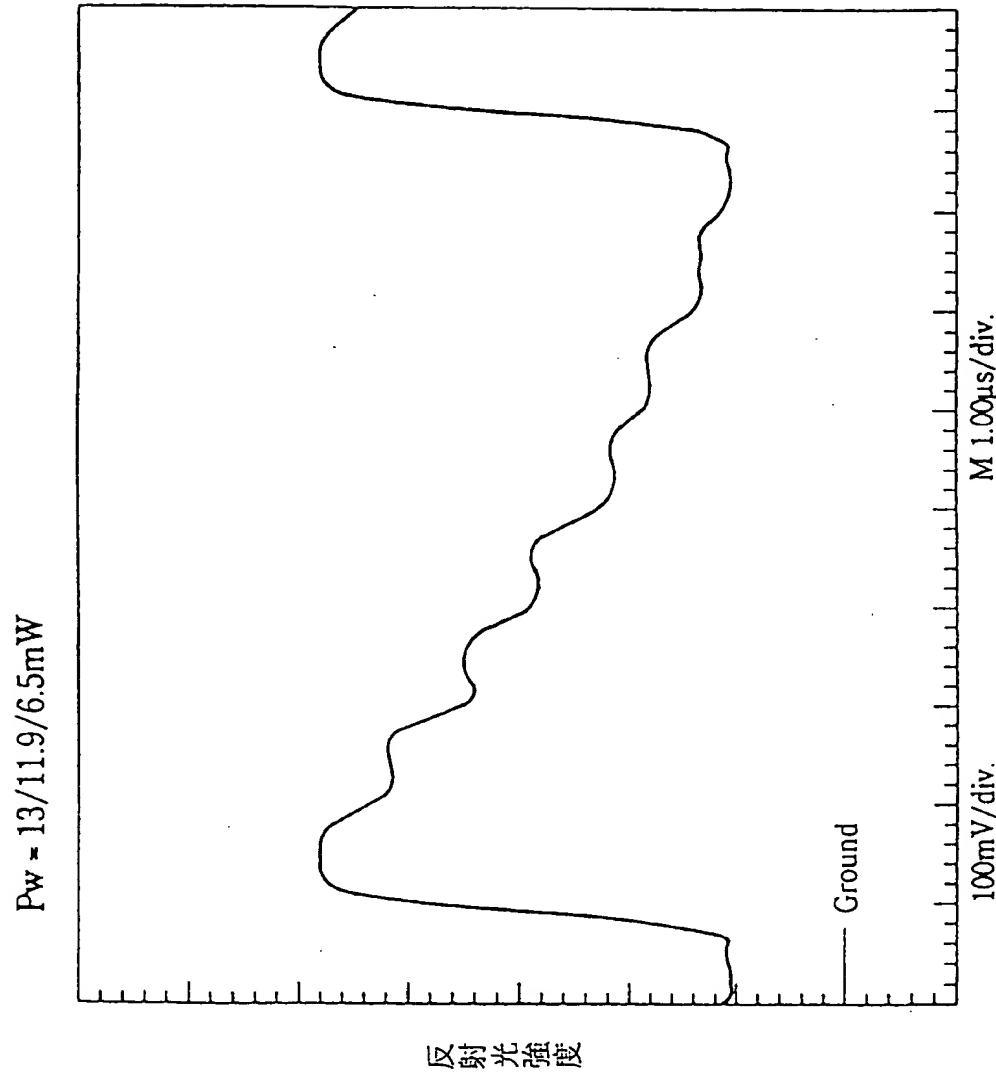
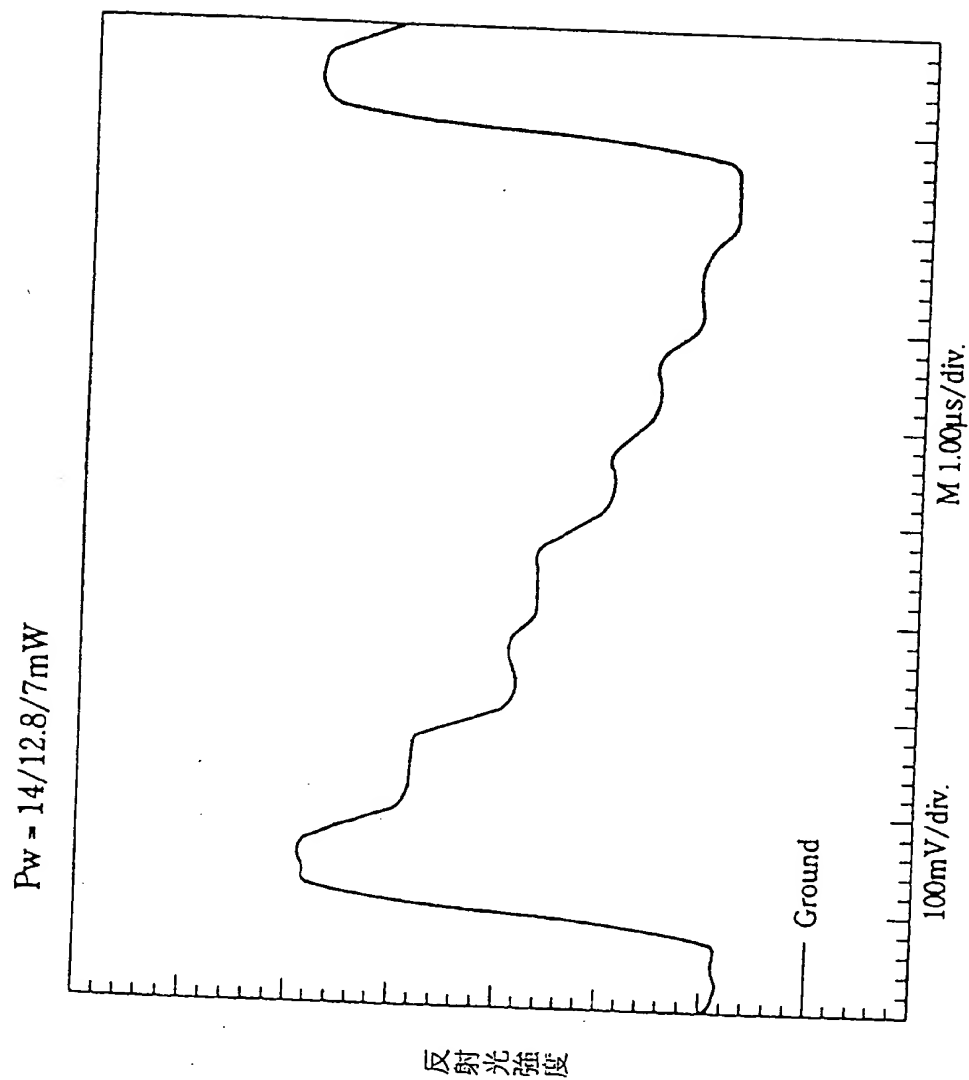


図 19



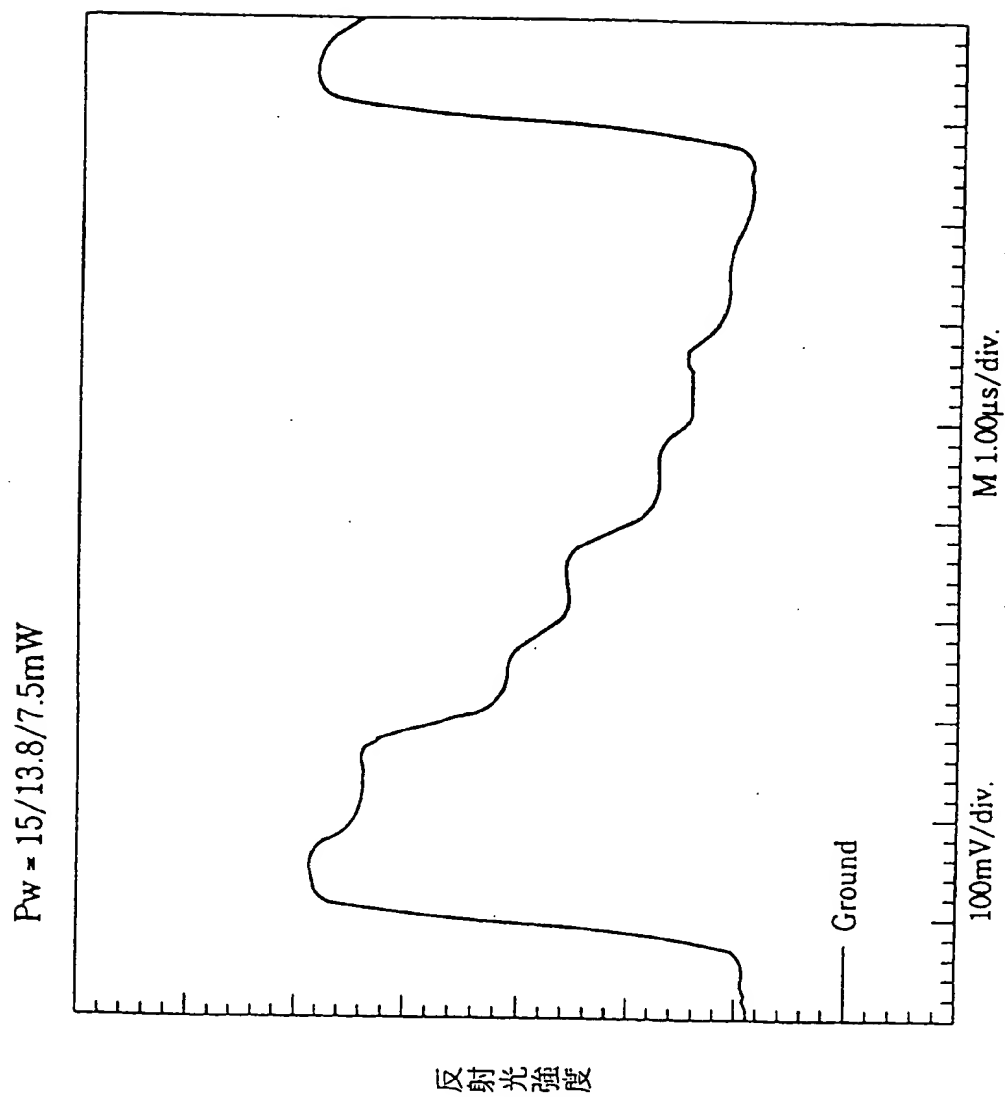
20/52

図 20



21/52

図 2 1



22/52

図 2 2

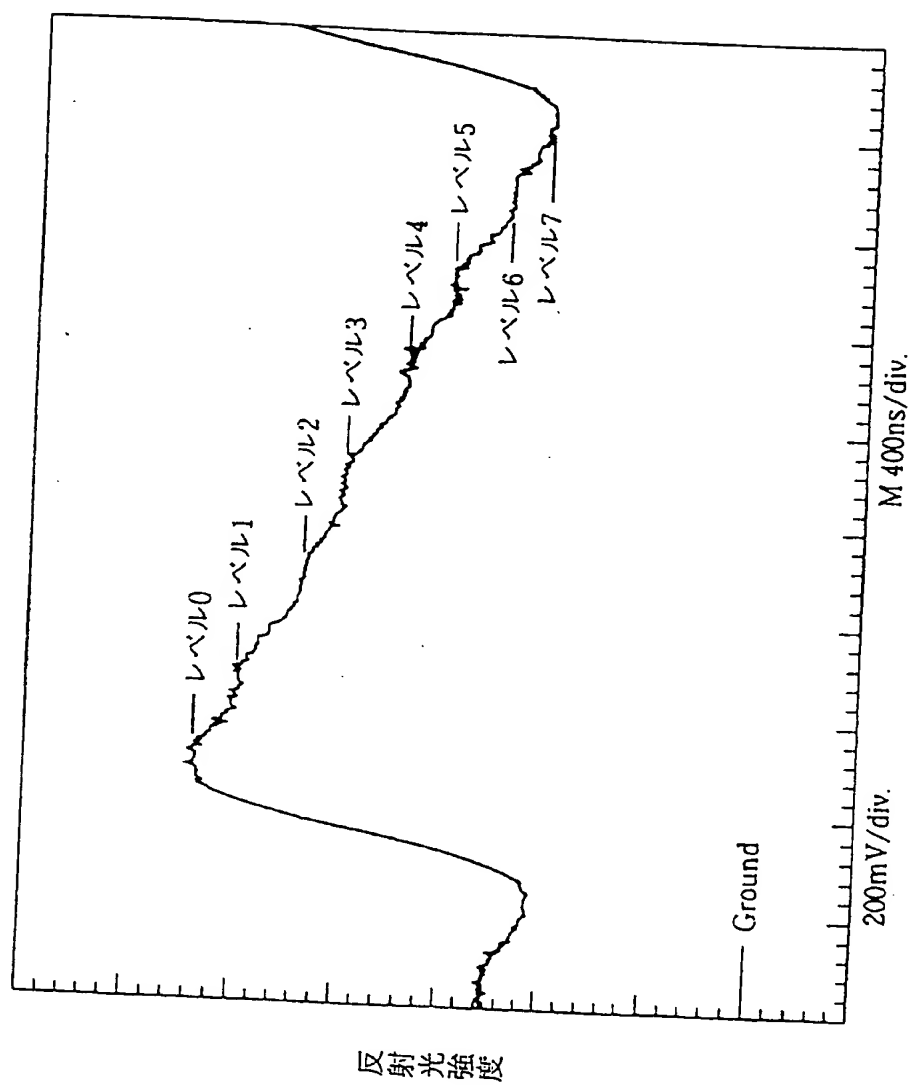


图 23

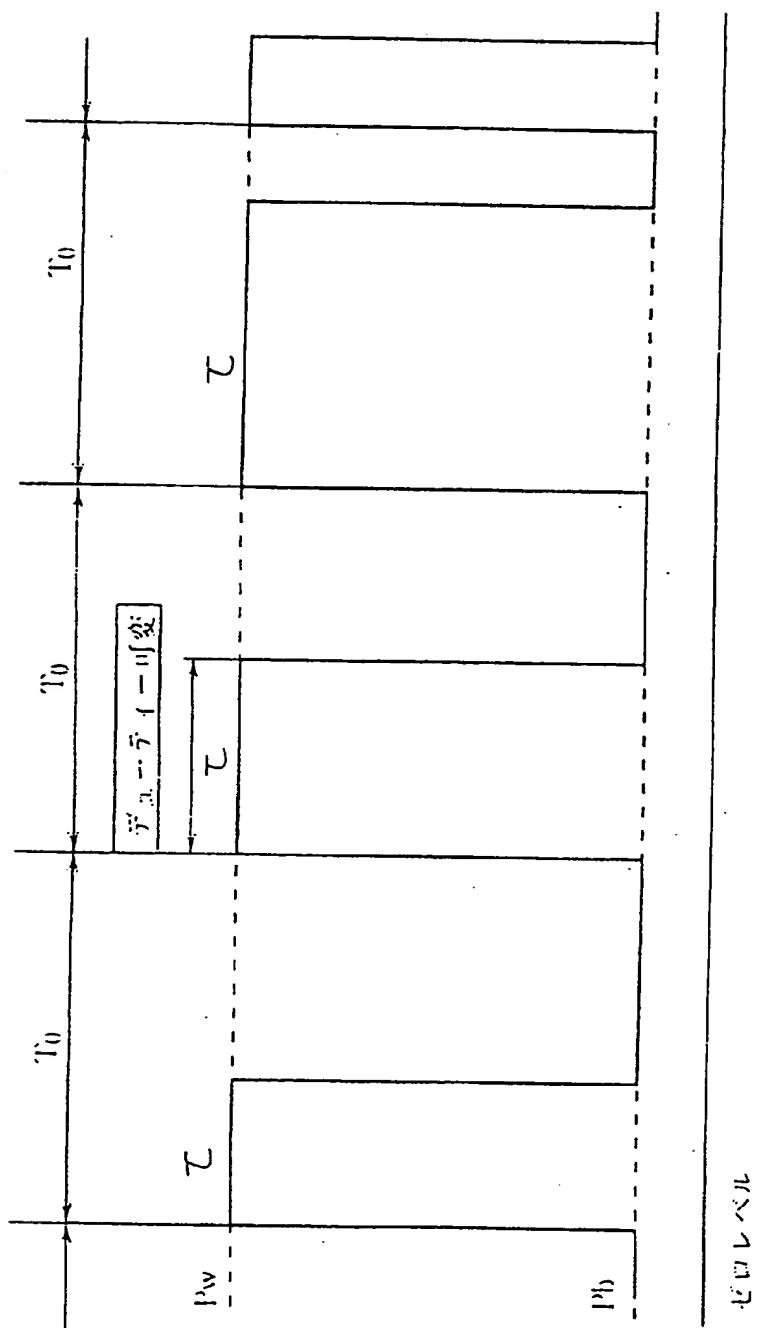


図 24

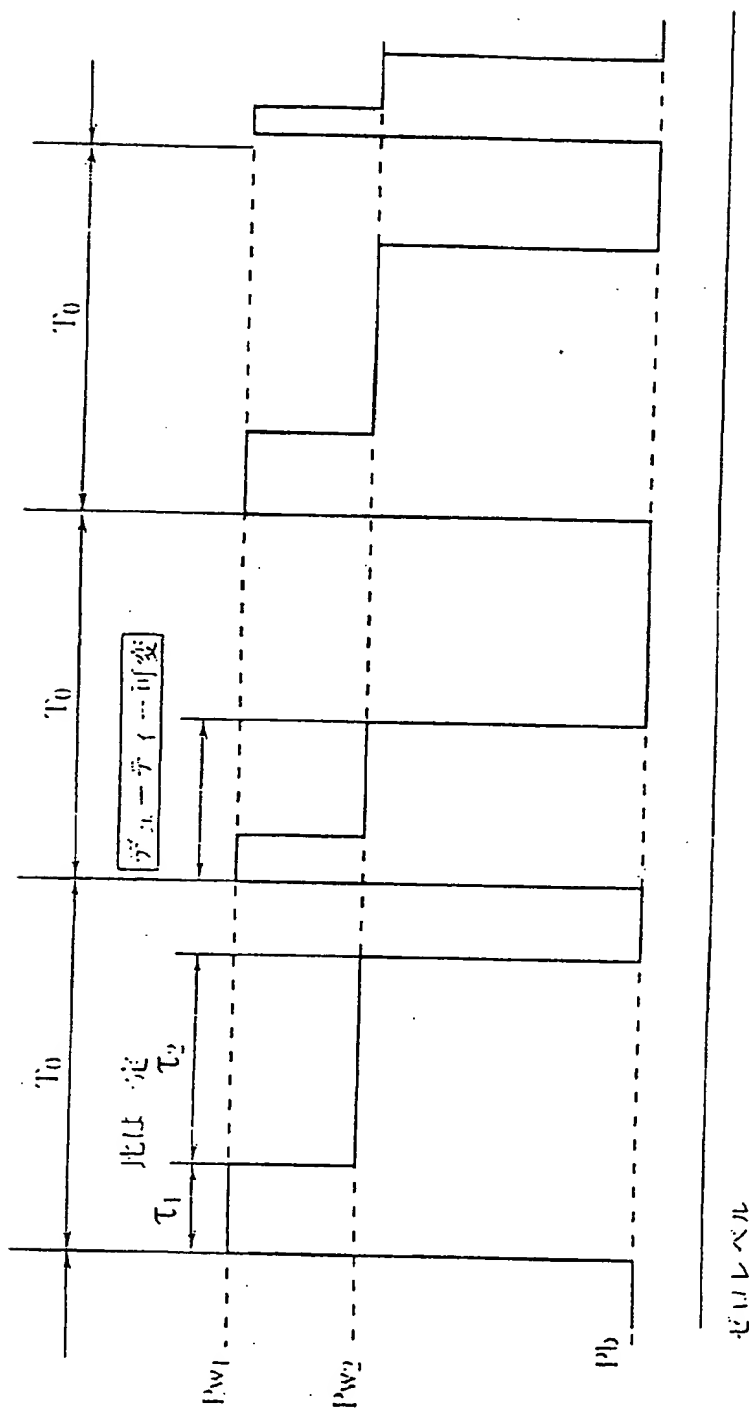


図 25

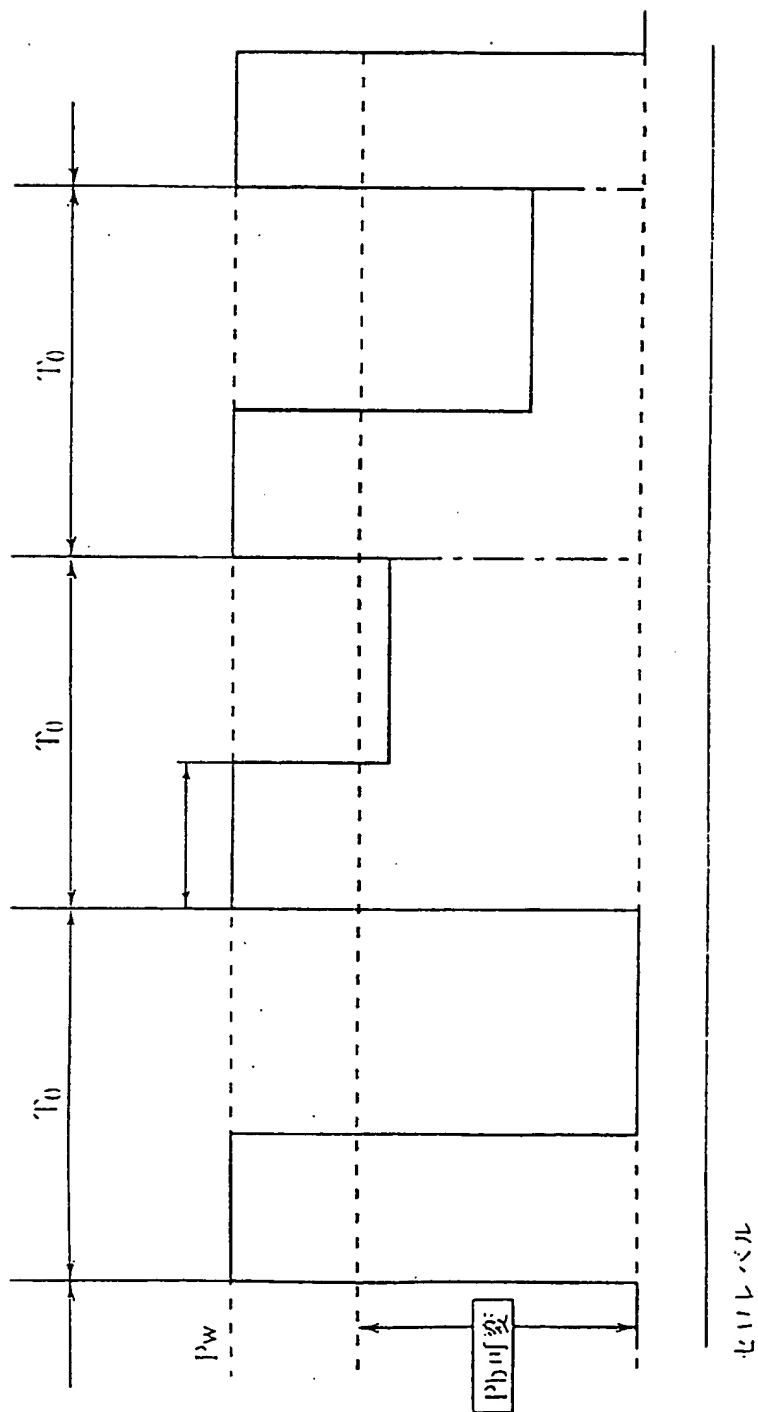


図26

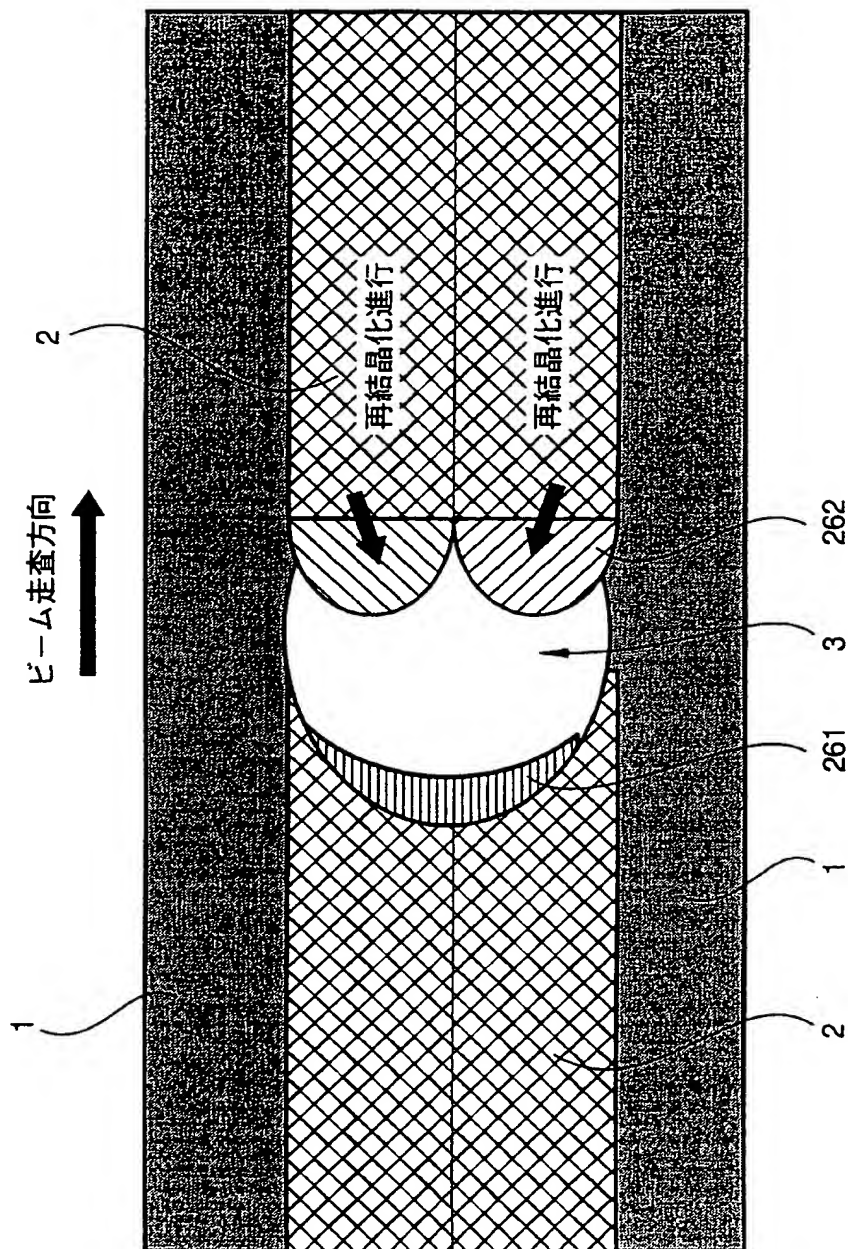


図 2 7

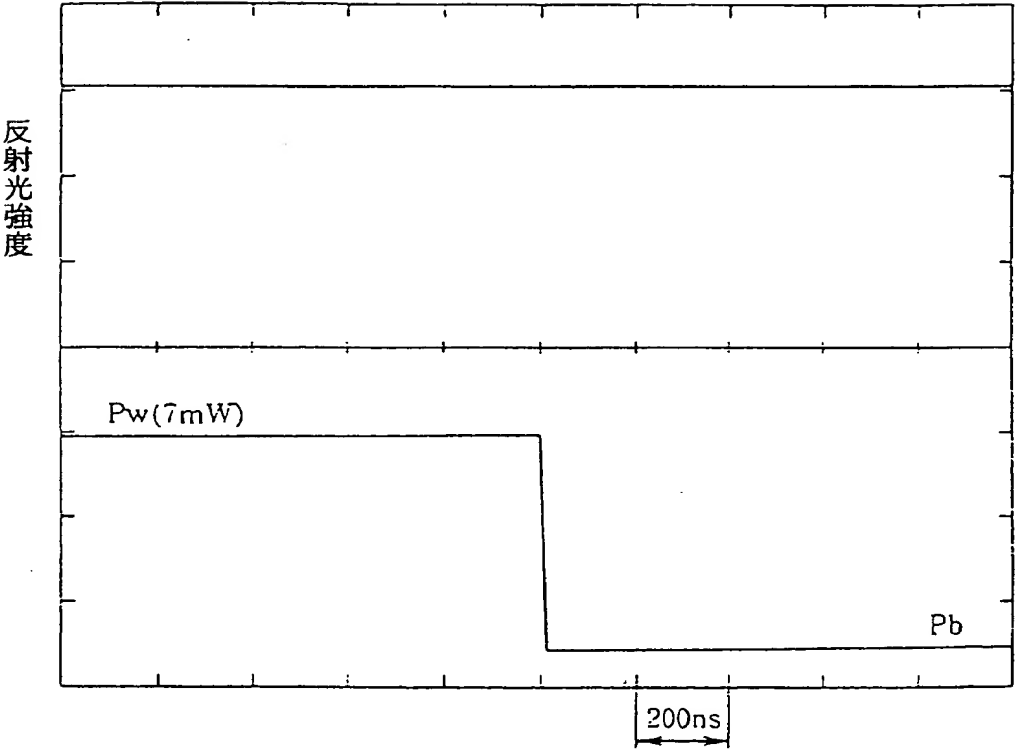


図 28

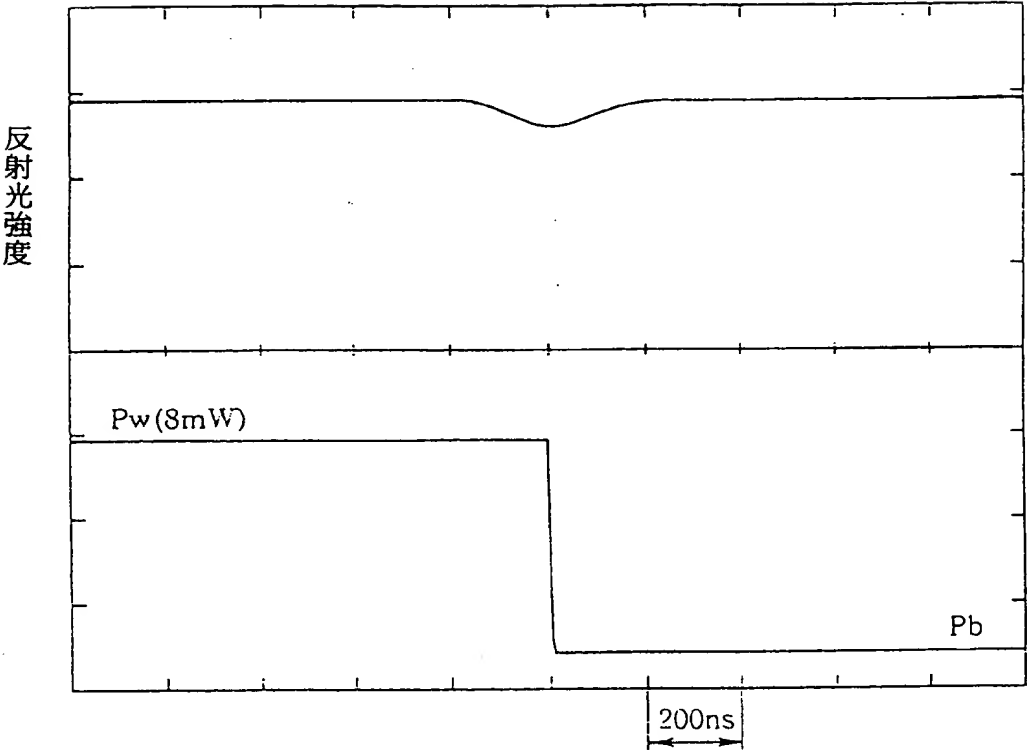


図 29

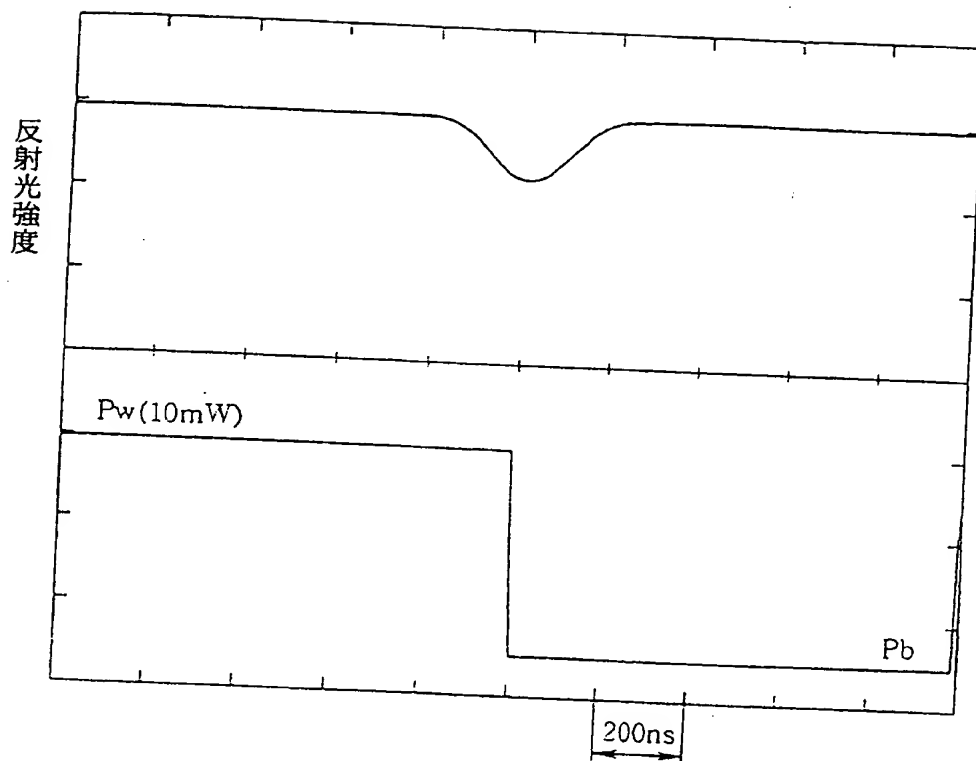


図 3 0

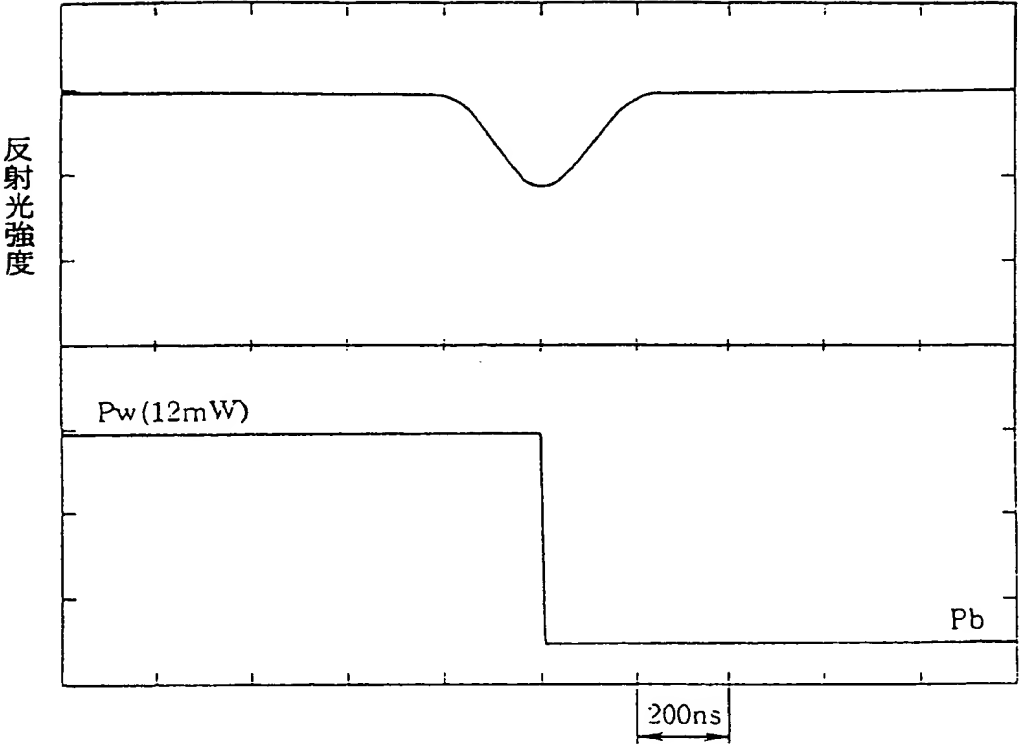


図 3 1

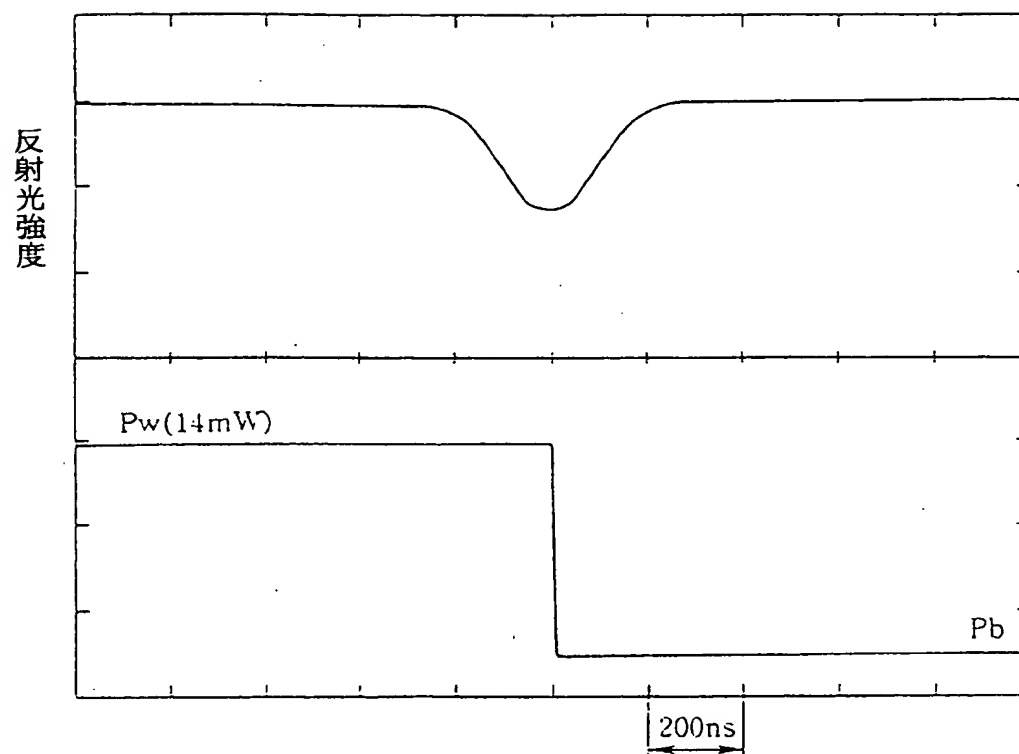
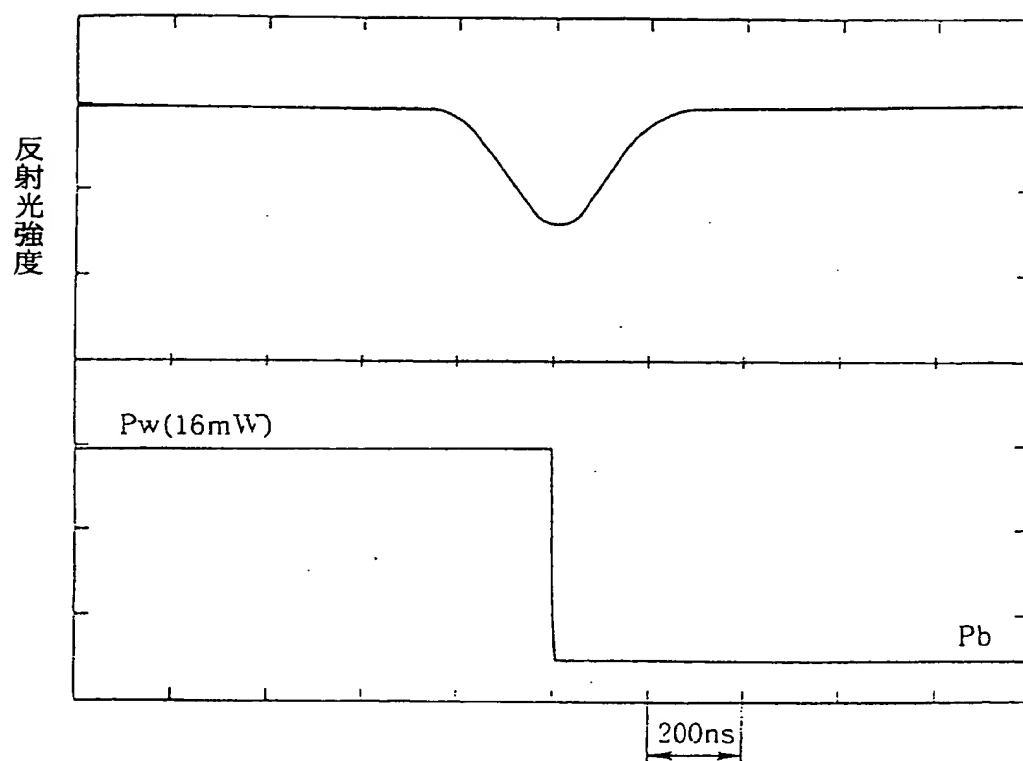


図 3 2



33/52

図 3 3

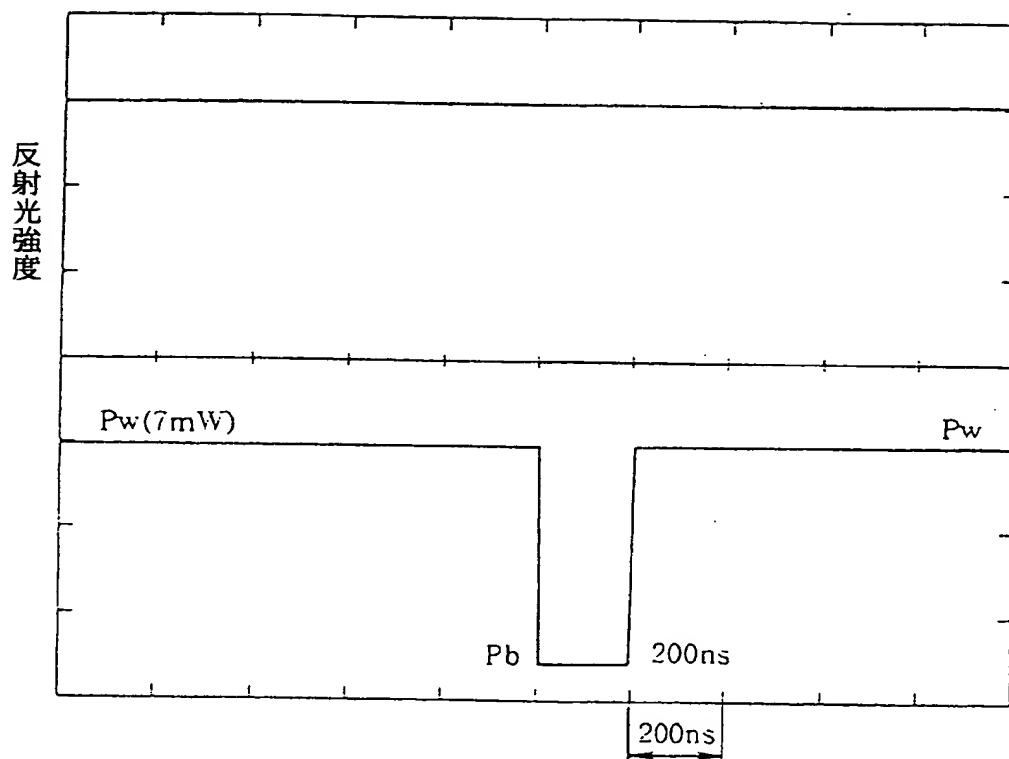


図 3 4

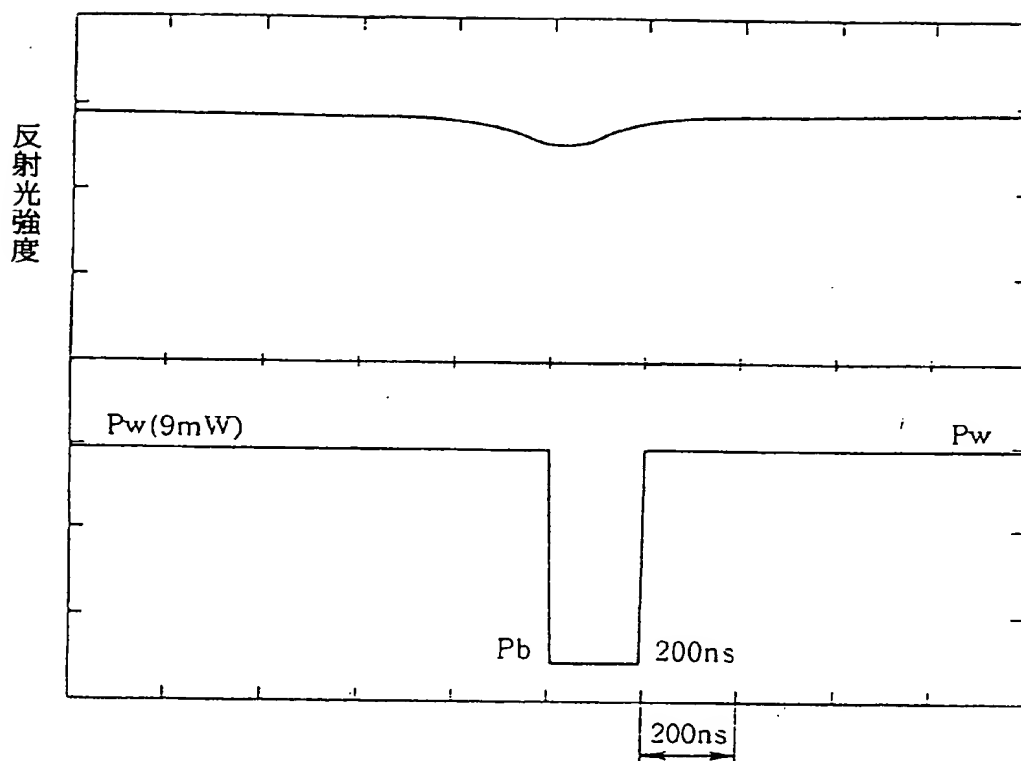
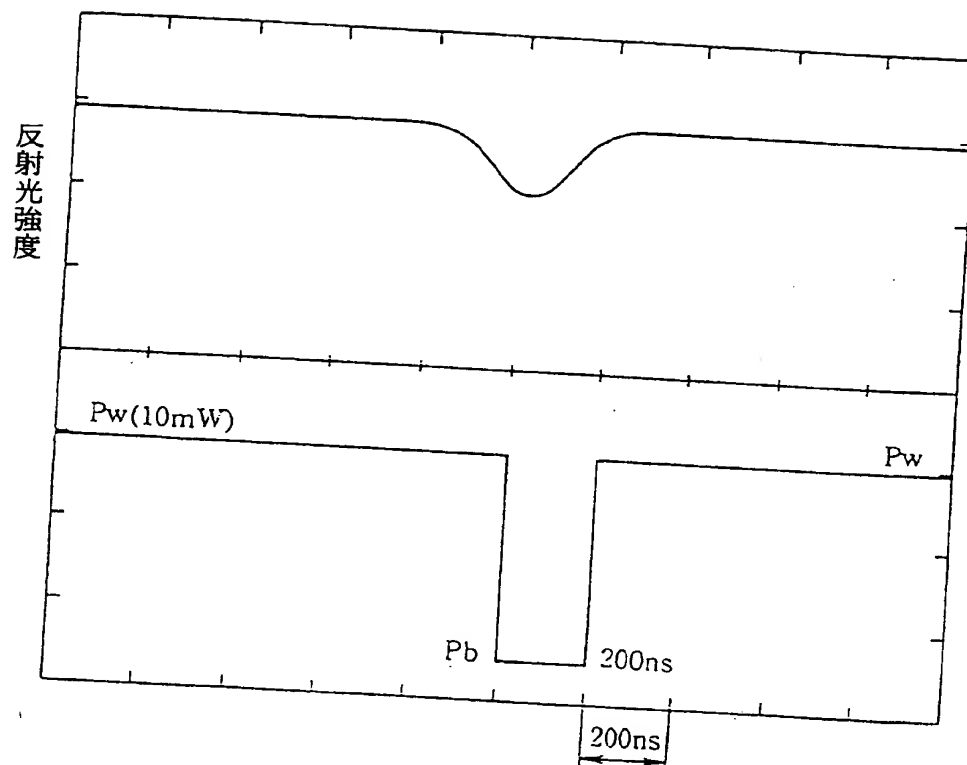
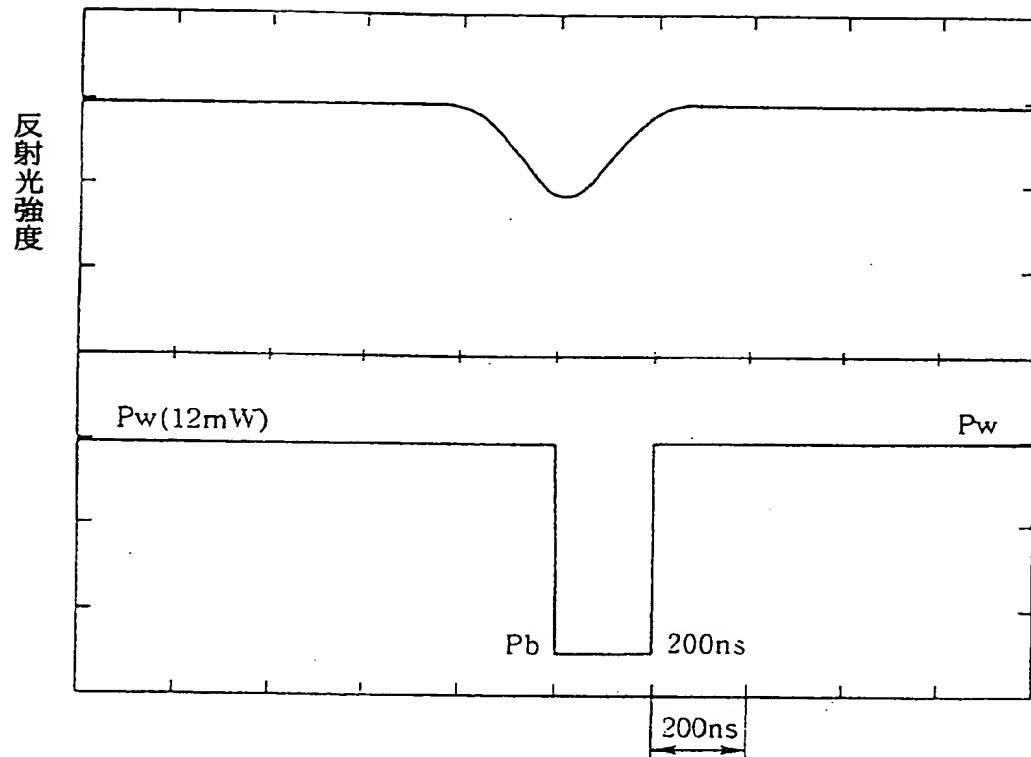


図 3 5



36/52

図 3 6



37/52

図 3 7

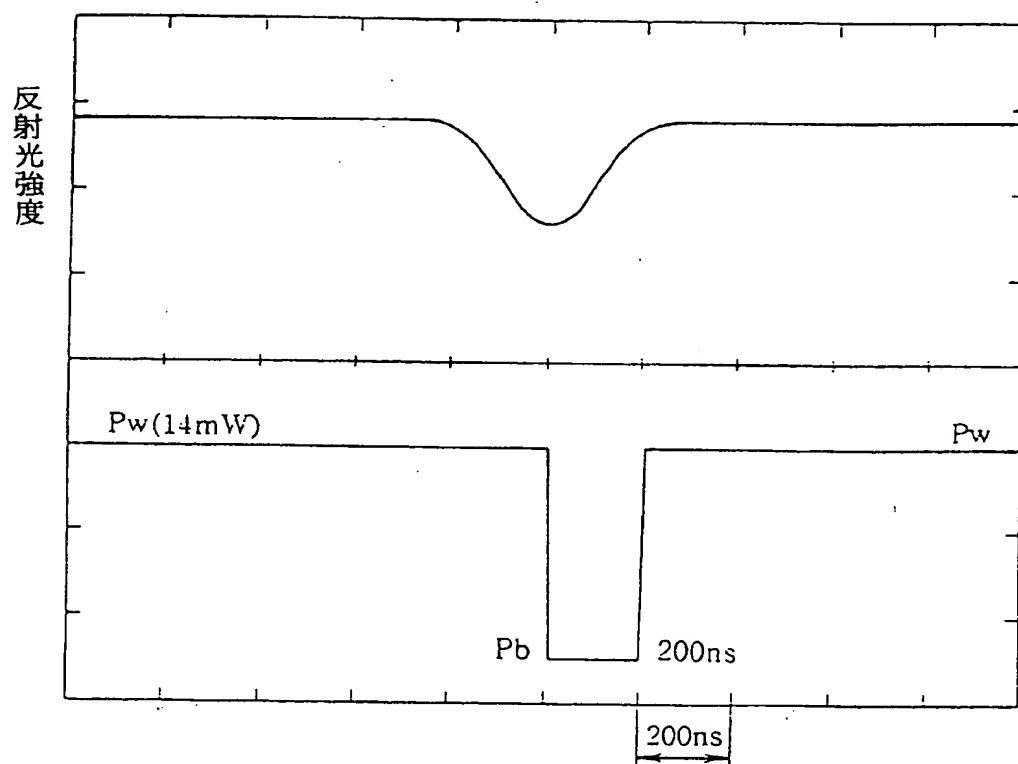


図 3 8

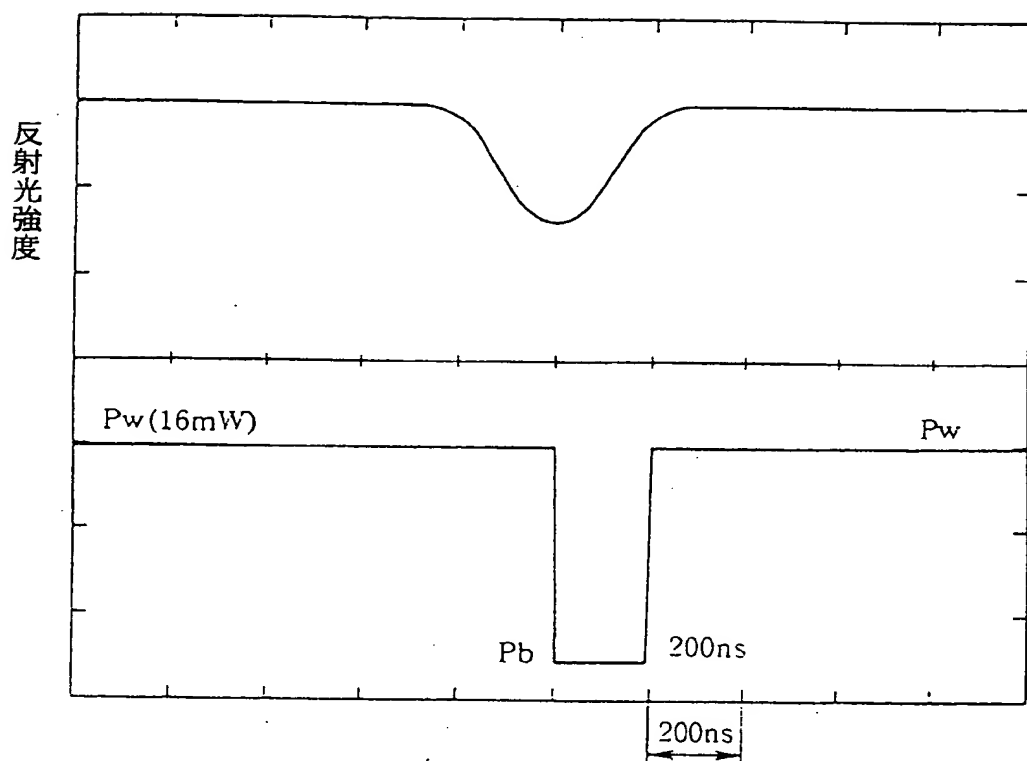


図39

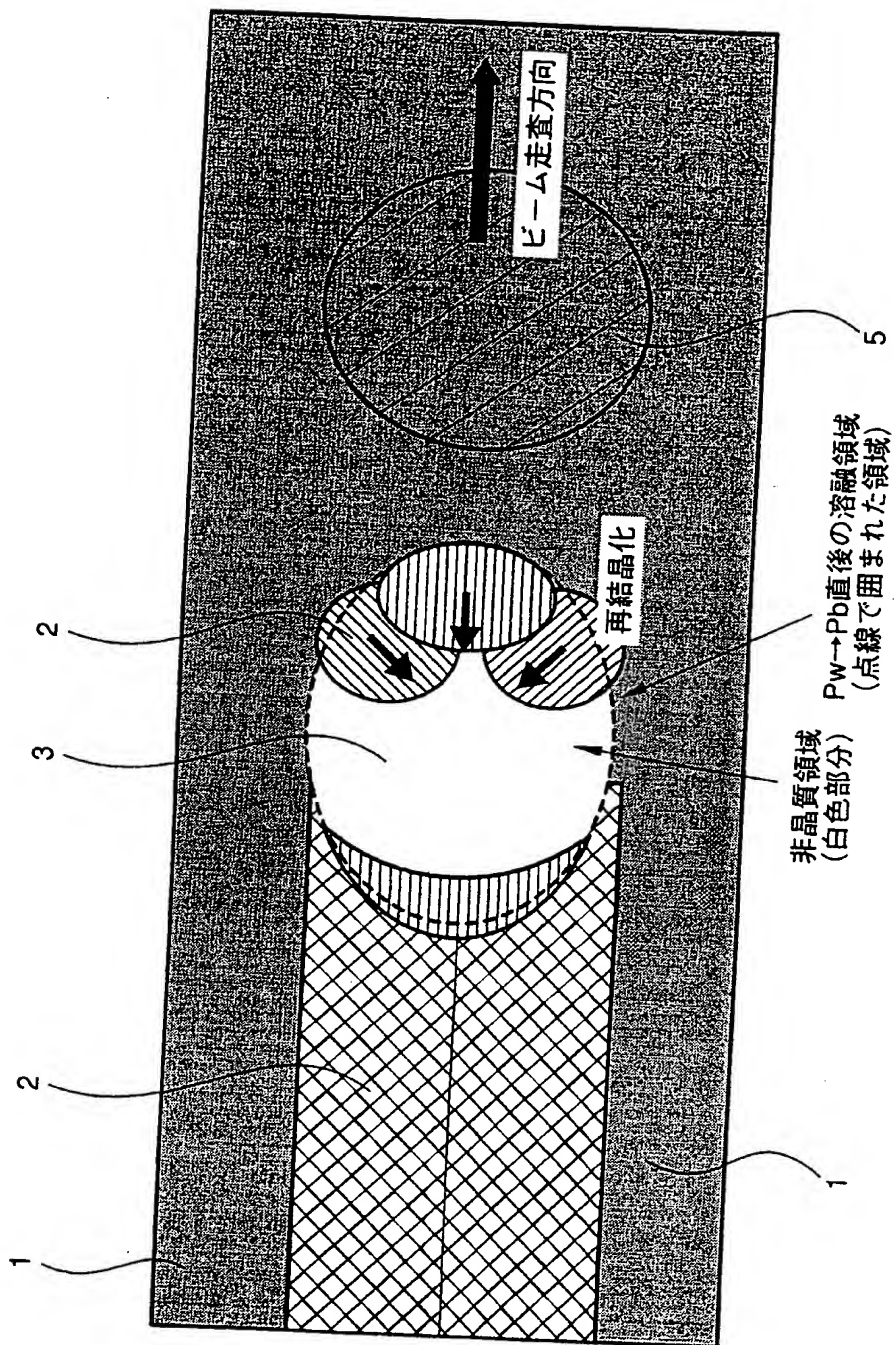


図40

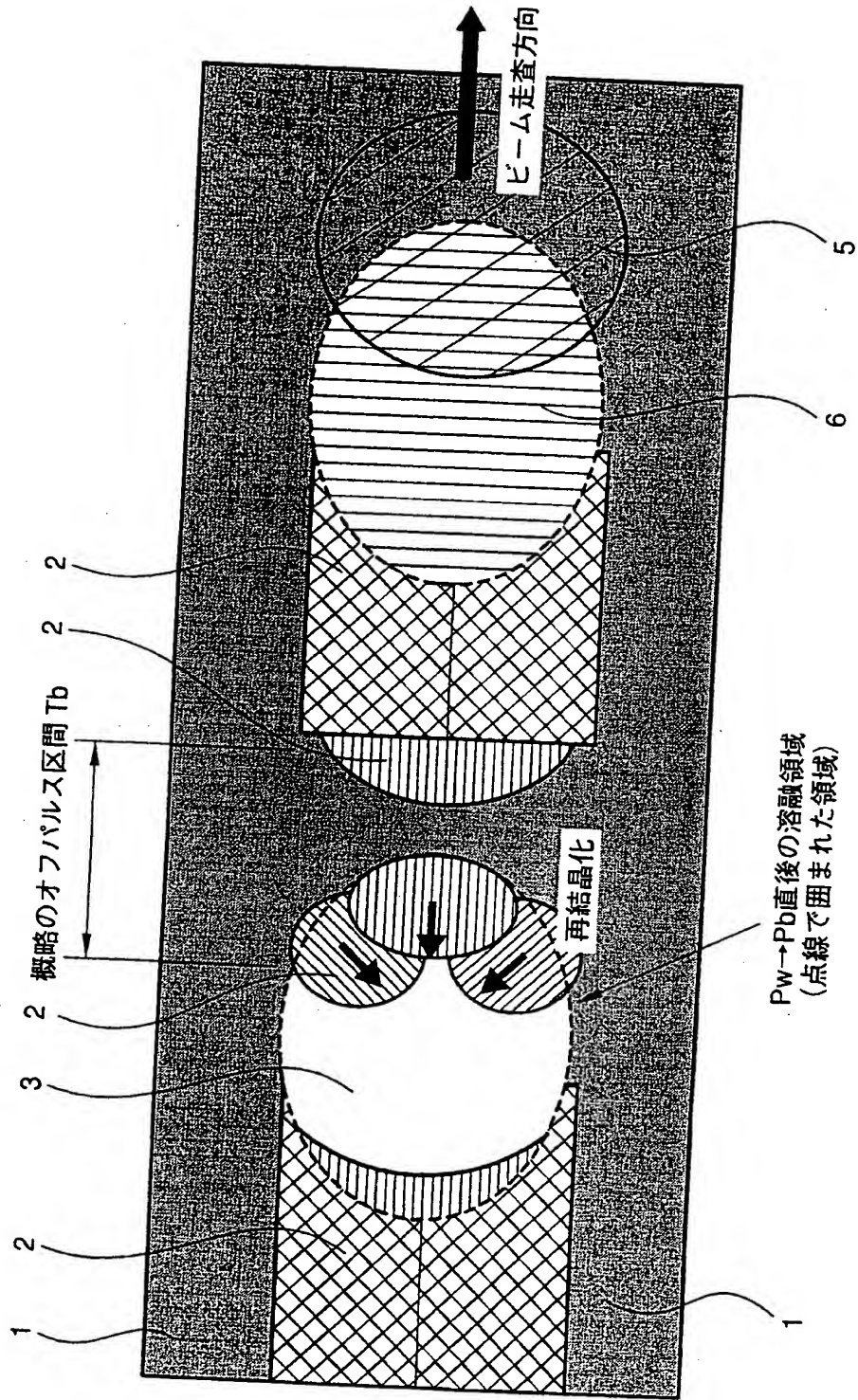
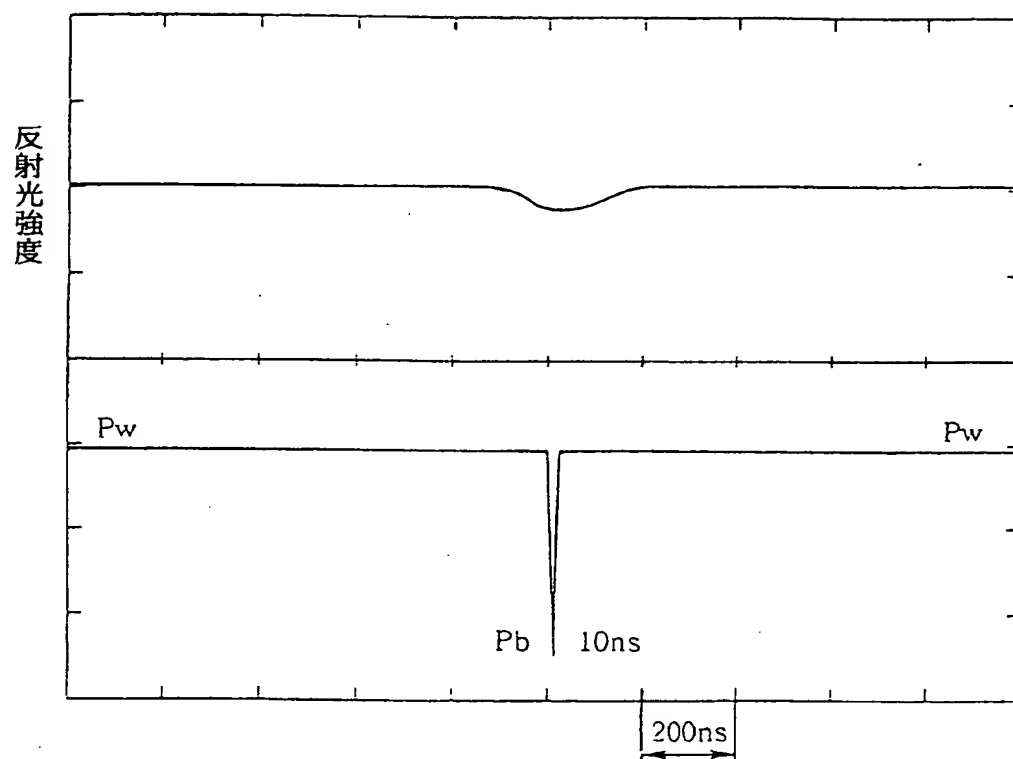


図 4 1



42/52

図 4 2

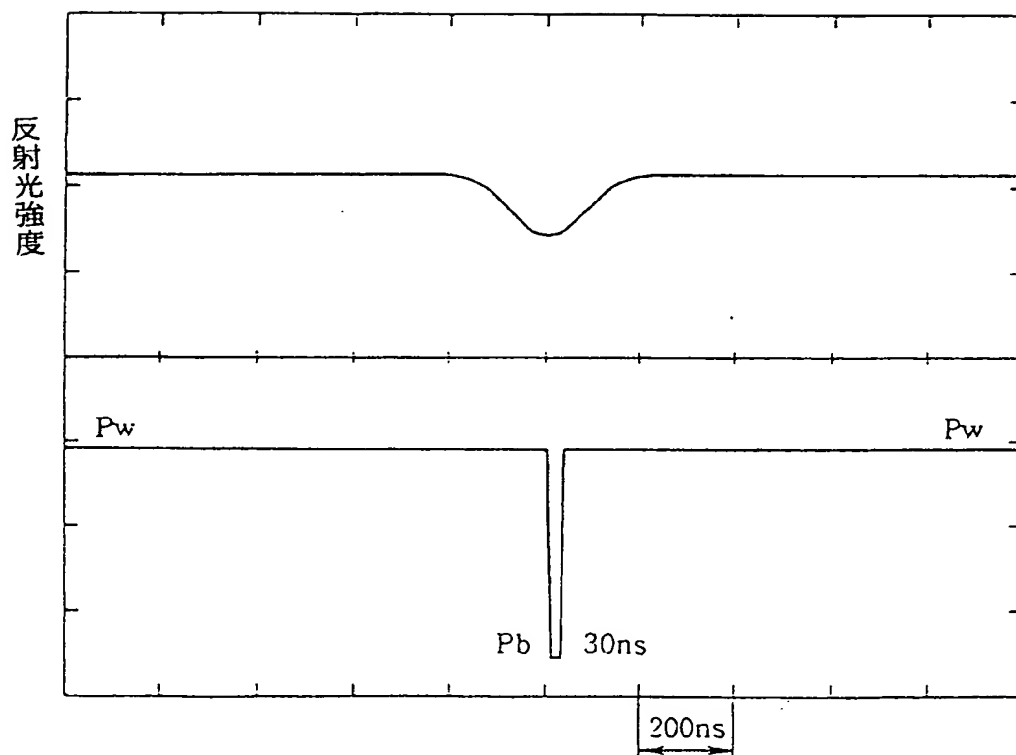
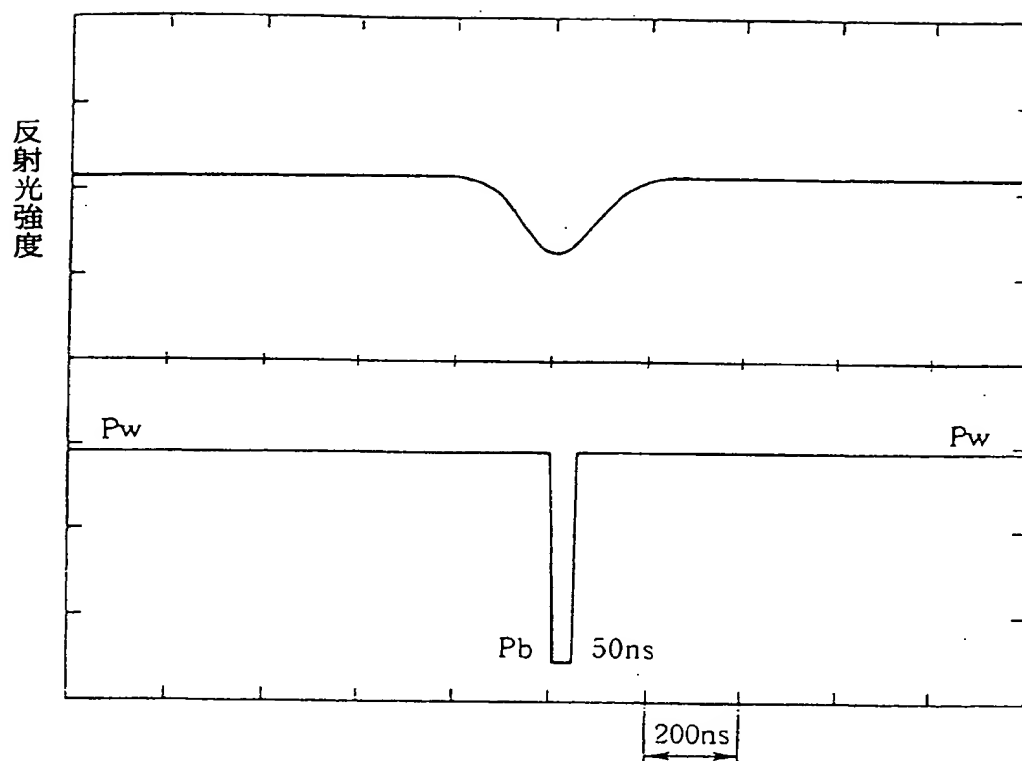


図 4 3



44/52

図 4 4

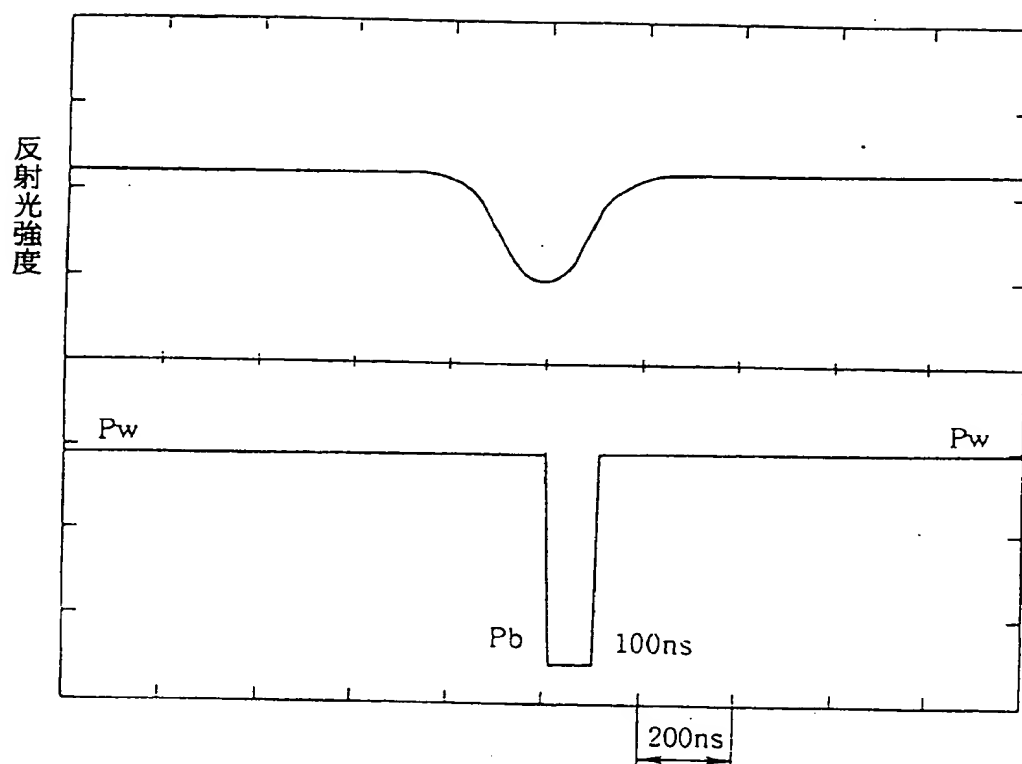


図 4 5

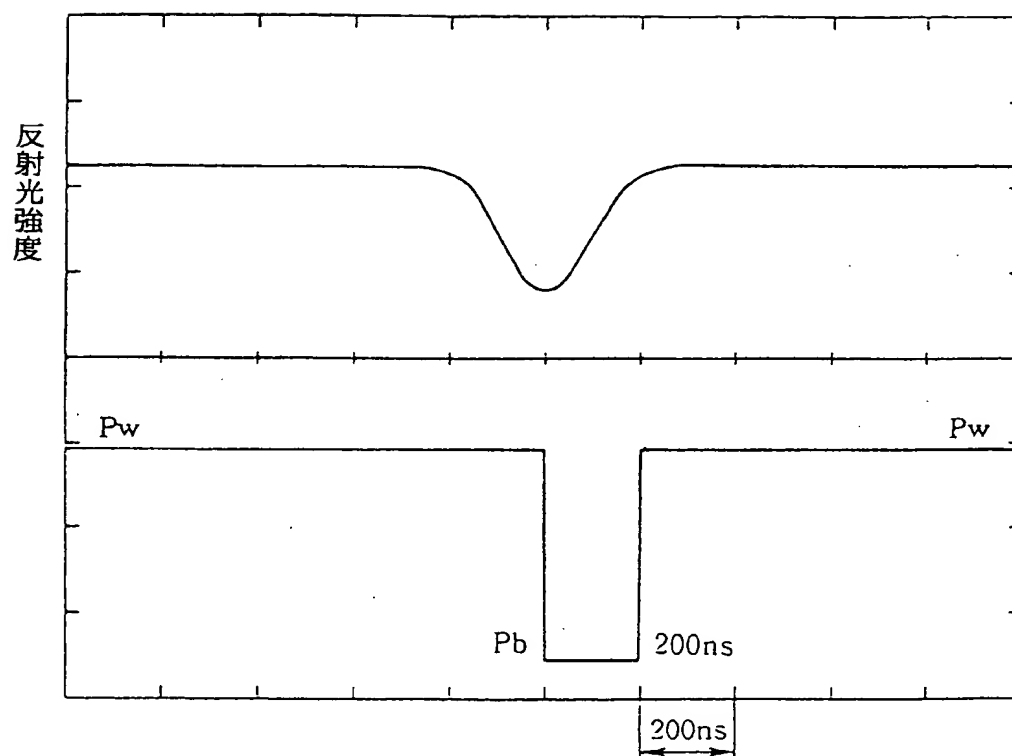


図 4 6

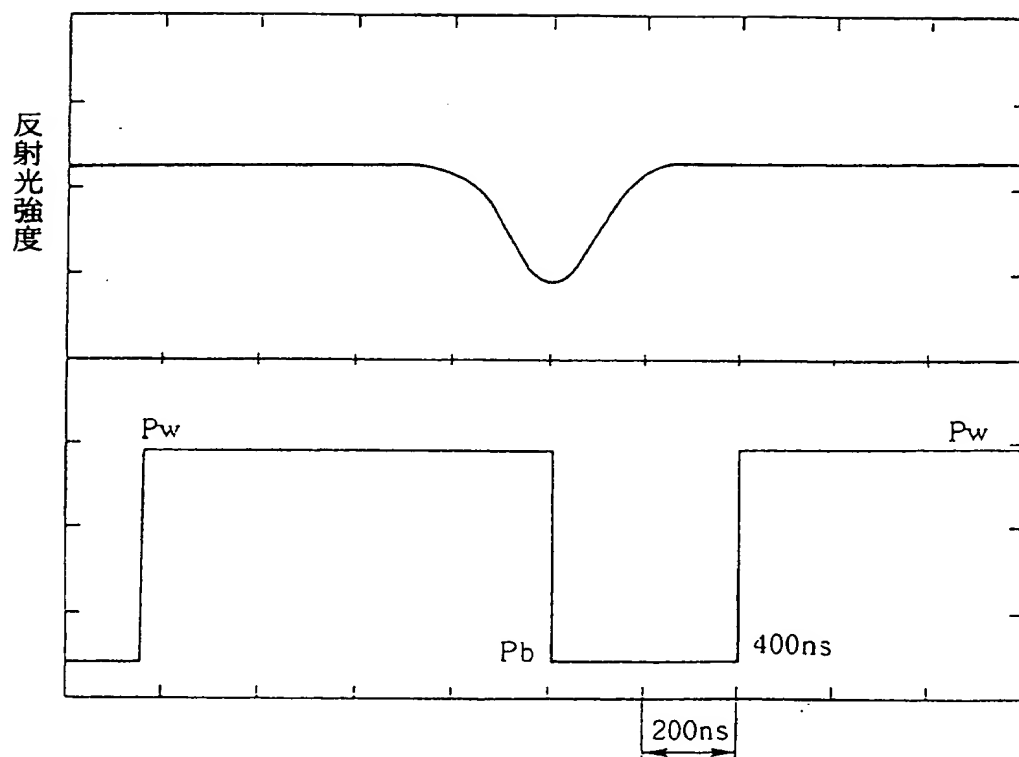


図 4 7

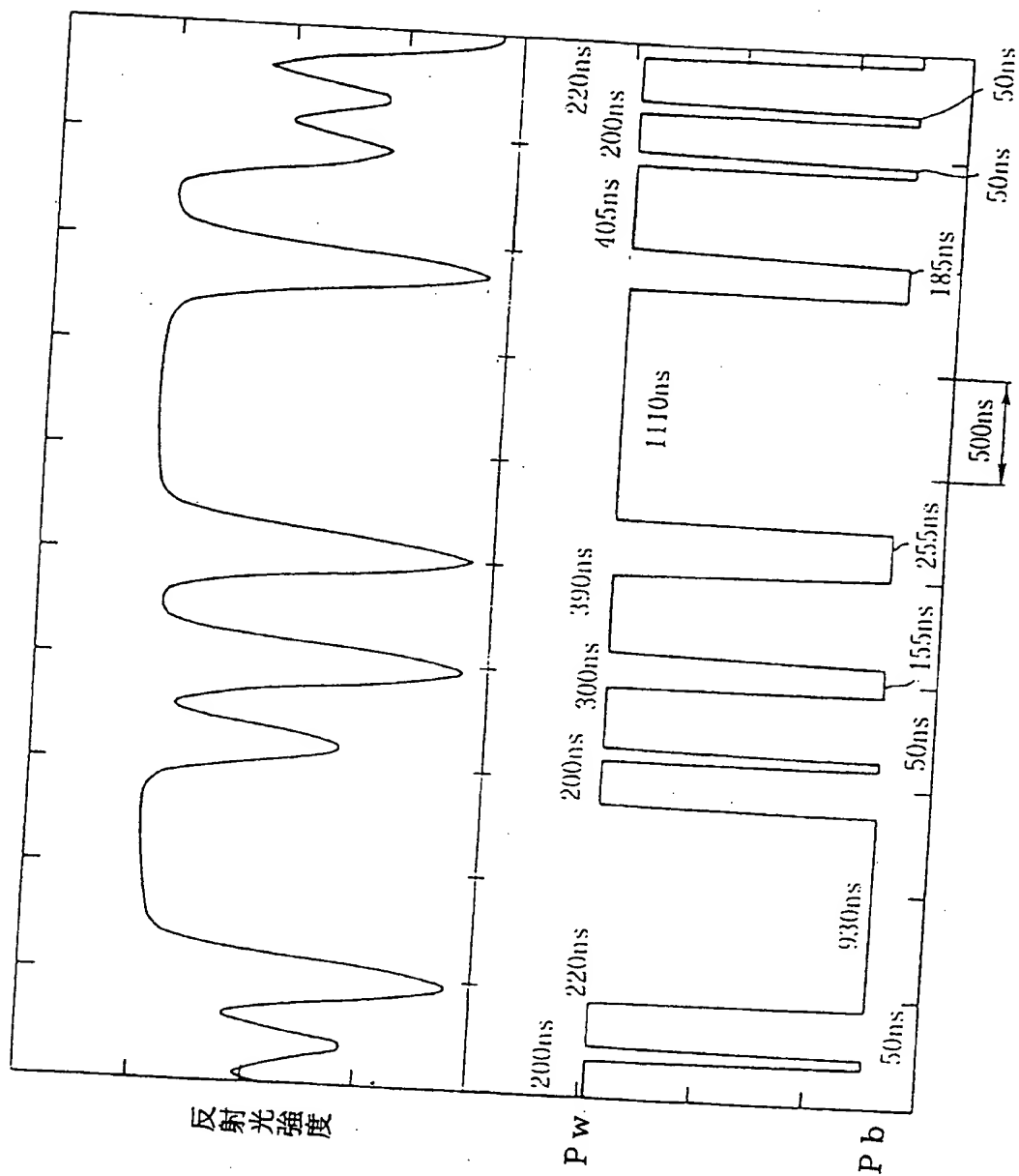
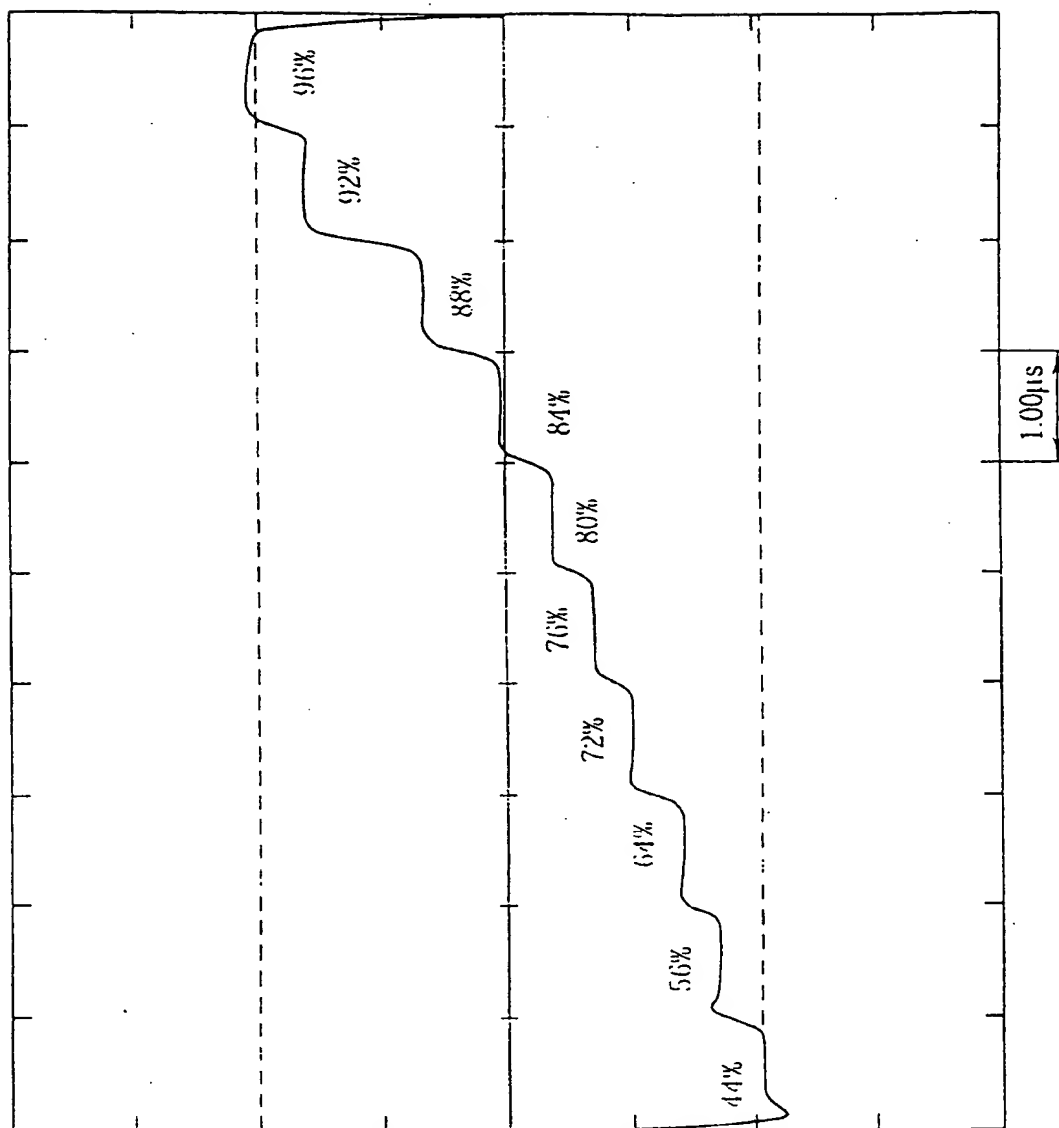


図 48



反射光強度

図 4 9

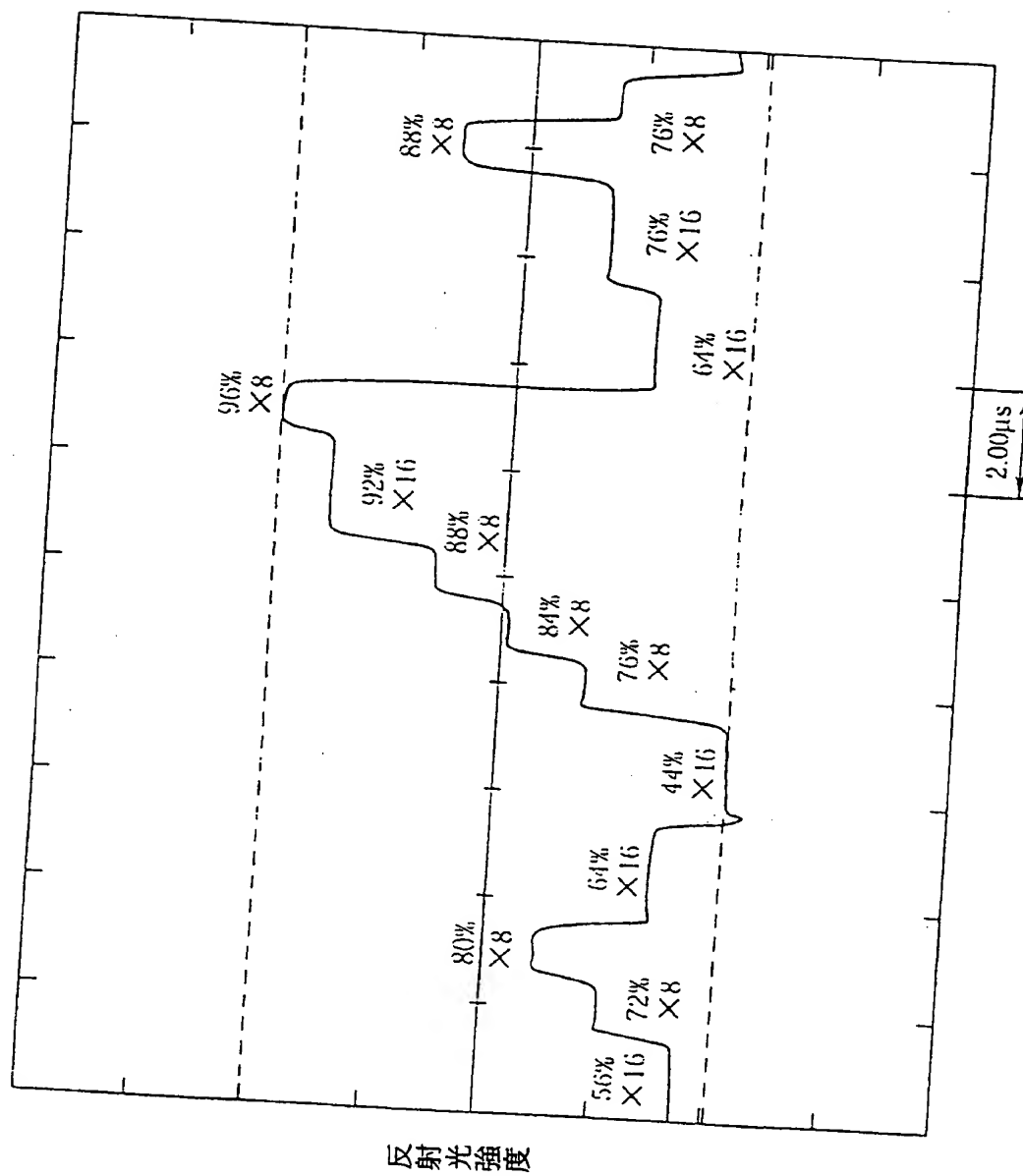


図 5 0

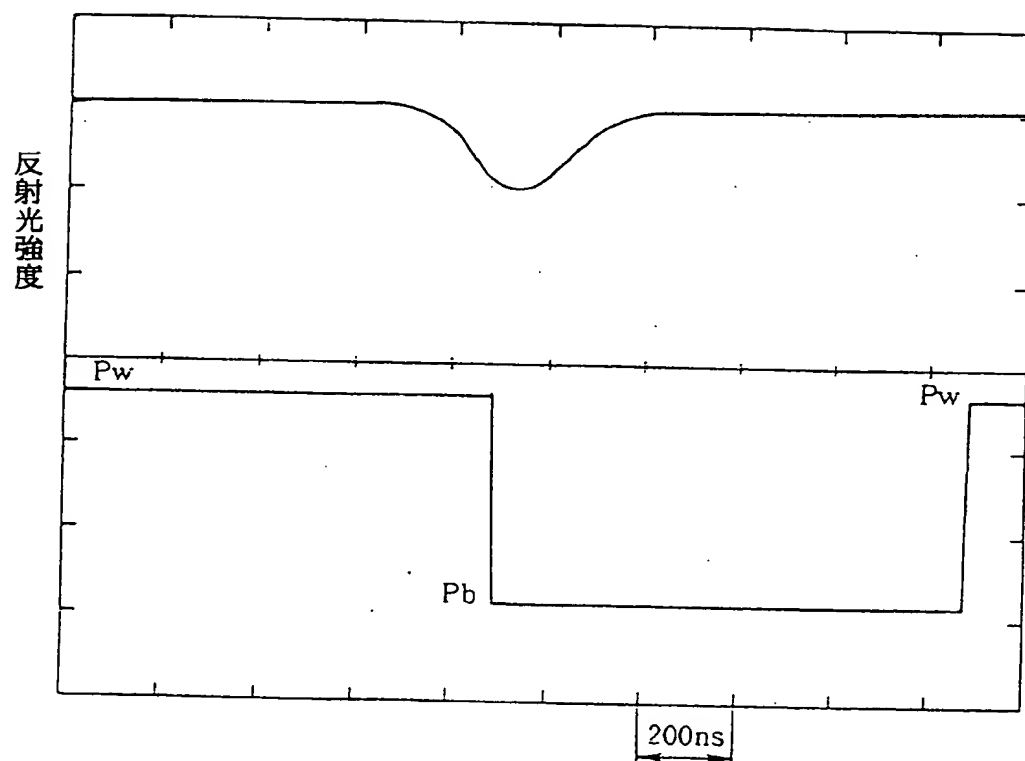
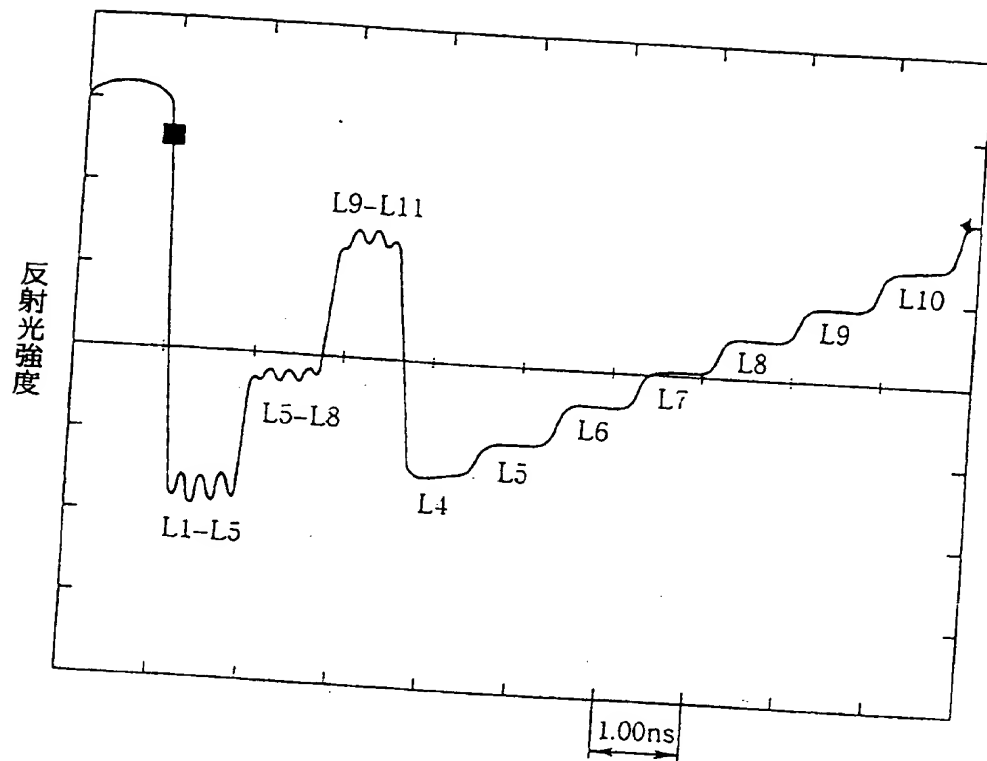
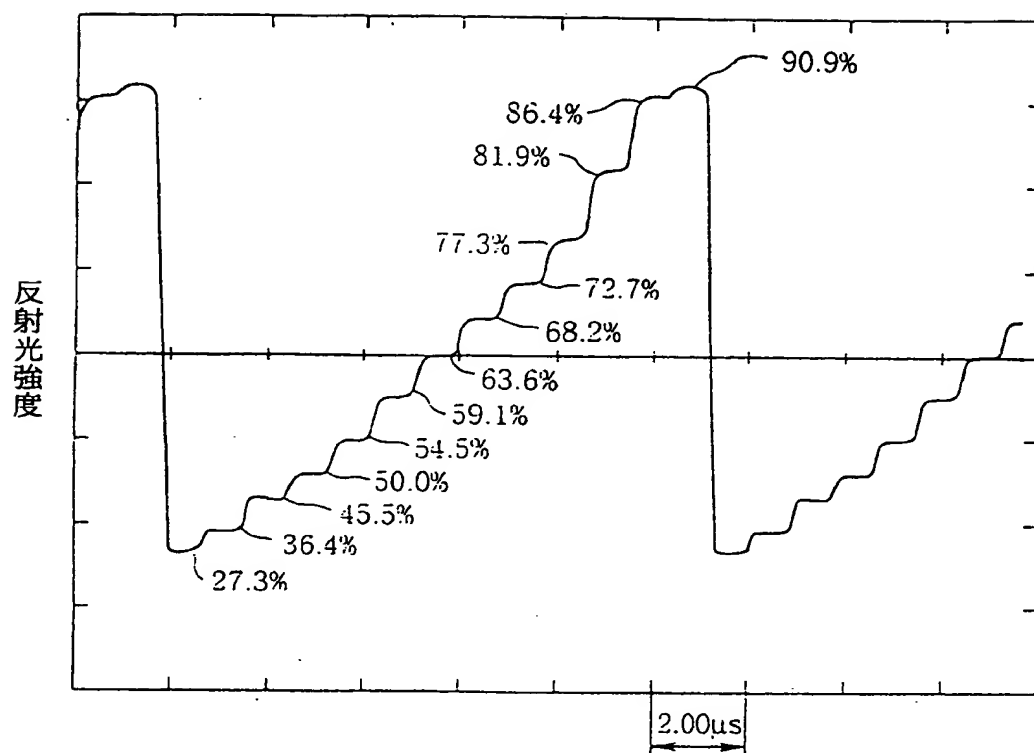


図 5 1



52/52

図 5 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/0045, G11B7/005, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/0045, G11B7/005, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-7224, A (Hitachi, Ltd.), 10 January, 1997 (10.01.97), Par. Nos. [0011], [0014], [0015]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-4, 7, 10, 12-29
A		5-6, 8, 9, 30-33
A	US, 5144615, A (Toshiba Corporation), 01 September, 1992 (01.09.92), Full text & JP, 2-173933, A	1-33
A	US, 5136573, A (Toshiba Corporation), 04 August, 1992 (04.08.92), Full text & JP, 2-31329, A	1-33
A	JP, 1-245441, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 29 September, 1989 (29.09.89), Full text (Family: none)	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 January, 2000 (17.01.00)

Date of mailing of the international search report
 25 January 2000 (25.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05881

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-205274, A (Hitachi, Ltd.), 13 August, 1993 (13.08.93), Full text (Family: none)	1-33
A	JP, 10-124925, A (Toray Industries, Inc.), 15 May, 1998 (15.05.98), Full text (Family: none)	1-33

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05881

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G11B7/0045, G11B7/005, G11B7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G11B7/0045, G11B7/005, G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-7224, A (株式会社日立製作所) 10. 1月. 1997 (10. 01. 97) 段落番号【0011】、【0014】、【0015】、 図1-図3 (ファミリーなし)	1-4, 7, 10, 12-29
A		5-6, 8, 9, 30-33
A	US, 5144615, A (株式会社東芝) 1. 9月. 1992 (01. 09. 92) 全文。 & J P, 2-173933, A	1-33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 01. 00

国際調査報告の発送日

25 January 2000 (25.01.00)

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣岡 浩平

印

5D

9646

電話番号 03-3581-1101 内線 6931

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5 1 3 6 5 7 3, A (株式会社東芝) 4. 8月. 1992 (04. 08. 92) 全文。 & JP, 2-3 1 3 2 9, A	1-33
A	JP, 1-2 4 5 4 4 1, A (富士電機株式会社) 29. 9月. 1989 (29. 09. 89) 全文。 (ファミリーなし)	1-33
A	JP, 5-2 0 5 2 7 4, A (株式会社日立製作所) 13. 8月. 1993 (13. 08. 93) 全文。 (ファミリーなし)	1-33
A	JP, 10-1 2 4 9 2 5, A (東レ株式会社) 15. 5月. 1998 (15. 05. 98) 全文。 (ファミリーなし)	1-33